

JOSÉ EDUARDO SILVEIRA LEAL

**AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À
FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO *IN SITU* EM
MICROCONSTITUINTES POR MEIO DE
NANOINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2021

JOSÉ EDUARDO SILVEIRA LEAL

**AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO POR
HIDROGÊNIO *IN SITU* EM MICROCONSTITUINTES POR MEIO DE
NANOINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Sinésio D. Franco

Coorientadora: Profa. Dra. Rosenda Valdés Arencibia

UBERLÂNDIA – MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

L435	Leal, José Eduardo Silveira, 1987-
2021	Avaliação da Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio in situ em Microconstituintes por meio de Nanoindentação Instrumentada [recurso eletrônico] / José Eduardo Silveira Leal. - 2021.
<p>Orientador: Sinésio Domingues Franco. Coorientadora: Rosenda Valdés Arencibia. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.184 Inclui bibliografia.</p>	
<p>1. Engenharia mecânica. I. Franco, Sinésio Domingues, 1962-, (Orient.). II. Arencibia, Rosenda Valdés, 1969-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.</p>	
CDU: 621	

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4282 - www.posgrad.mecanica.ufu.br - secposmec@mecanica.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica			
Defesa de:	Tese de Doutorado, nº 312, COPEM			
Data:	23/04/2021	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:
Matrícula do Discente:	11623EMC008			
Nome do Discente:	José Eduardo Silveira Leal			
Título do Trabalho:	Avaliação da Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio In Situ em Microconstituíntes por Meio de Nanoindentação Instrumentada			
Área de concentração:	Materiais e Processos de Fabricação			
Linha de pesquisa:	Tribologia e Materiais			
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Avaliação de Propriedades Mecânicas e Integridade sob Hidrogenação em Amostras Miniaturas			

Reuniu-se por meio de videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Professores Doutores: Rosenda Valdés Arencibia (co-orientadora) - FEMEC/UFU; Arthur Alves Fiocchi - FEMEC/UFU; Louriel Oliveira Vilarinho - FEMEC/UFU; Waldek Wladimir Bose Filho - EESC/USP; Eng. Marcelo Torres Piza Paes - PETROBRAS; e Sinésio Domingues Franco - FEMEC/UFU, orientador do candidato. Ressalta-se que os Prof. Arthur Alves Fiocchi, Louriel Oliveira Vilarinho, Rosenda Valdés Arencibia, Sinésio Domingues Franco e o Discente participaram da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Uberlândia/MG; Waldek Wladimir Bose Filho desde a cidade de São Carlos/SP; e Marcelo Torres Piza Paes desde a cidade de Rio de Janeiro/RJ, em atendimento a Portaria nº 36, de 19 de março de 2020, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Dr. Sinésio Domingues Franco, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Sinesio Domingues Franco, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/04/2021, às 17:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Louriel Oliveira Vilarinho, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/04/2021, às 17:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Torres Piza Paes, Usuário Externo**, em 23/04/2021, às 17:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Arthur Alves Fiocchi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/04/2021, às 17:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Waldek Wladimir Bose Filho, Usuário Externo**, em 23/04/2021, às 17:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosenda Valdes Arencibia, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/04/2021, às 17:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2717473** e o código CRC **8824C540**.

Espero que esta tese trate de pelo menos 0,5 % do que há para se saber sobre fragilização por hidrogênio e desejo o mesmo sucesso para os trabalhos vindouros.

Continuem, leiam, aprendam, descubram. Sempre é possível resolver pelo menos +0,5 % de qualquer um dos problemas enfrentados pela humanidade. A fragilização por hidrogênio é desafiadora, mas nós somos vários. A fragilização por hidrogênio, com certeza, será um problema do passado após a realização de mais trabalhos como este.

“Ninguém comete erro maior do que não fazer nada porque só pode fazer um pouco.” – Edmund Burke

AGRADECIMENTOS

A primeira forma de gratidão é assumir a fortuna que tive por desfrutar de quatro anos de saúde. Assim, agradeço a Deus.

Igualmente é necessário deixar registrado meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que tornaram este trabalho possível.

Aos meus pais, Osmar e Luiza. Aos meus irmãos Paulo e Maressa. Aos meus avós Juca e Geni. E meus agradecimentos baralhados com saudades para os meus avós José e Nilda.

À minha namorada Priscila Kawasaki de Araujo por me tornar uma pessoa melhor, mais feliz e, principalmente, por todo carinho e afeto.

Ao meu orientador Prof. Sinésio Domingues Franco por me receber no LTAD, pela confiança, atenção e pelos anos de trabalho e dedicação que tornaram possíveis a existência da estrutura necessária para a concretização deste trabalho.

À minha coorientadora Profa. Rosenda Valdés Arencibia pelo acompanhamento durante este projeto, pelo seu companheirismo e principalmente por aturar todos os meus defeitos por quatro anos após já tê-los tolerado por uma dissertação e um trabalho de conclusão de curso.

Aos professores Rafael Ariza Gonçalves e Waldek Wladimir Bose Filho por sempre me receberem com disposição e boa vontade quando eu surgia com dúvidas, hipóteses e conclusões.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Mecânica pela oportunidade de realizar o Curso de Doutorado Acadêmico em Engenharia Mecânica.

À PETROBRAS pelo apoio financeiro e aos engenheiros Marcelo Torres Piza Paes e Daniel Correia Ferreira pela disponibilização dos monocristais necessários para este trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Pelos bons momentos agradeço aos alunos de pós-graduação: Guilherme Antonelli Martiniano, Danilo Eduardo Fonseca Souza, Luiz Fernando Maia de Almeida, Guilherme Freitas Melo, Guilherme Bernardes Rodrigues, Frederico Costa Souza, Edja Landeyara Freitas Moura e Matheus Heitor Silva Ferreira.

A todos os colegas de trabalho do LTAD, em especial ao engenheiro Raphael Pires pelo apoio técnico na operação e manutenção do nanoindentador e à técnica Ângela Andrade pela imensa ajuda com a preparação de amostras.

"If I have seen further it is by standing on the shoulders of Giants."

Isaac Newton para Robert Hooke, 5 de fevereiro de 1676.

LEAL, J.E.S. **Avaliação da Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio *in situ* em Microconstituíntes por meio de Nanoindentação Instrumentada.** 2021. 154 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Resumo

Este trabalho avaliou a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio (SFH) dos aços AISI 4130M, AISI 4137M, AISI 4140 e das ligas de níquel UNS N07718 (Inconel 718[®]) e CMSX-4 via nanoindentação instrumentada com a permeação *in situ* de hidrogênio (H). Foram realizados ensaios em diferentes taxas de carregamento. Para a liga UNS N07718, estes ensaios foram realizados em grãos com diferentes direções cristalográficas. Por sua vez, para o aço AISI 4130M e para a liga CMSX-4, foram ainda realizadas indentações do tipo multiciclo contínuo (CMC) e exclusivamente para a liga CMSX-4 foram realizadas indentações com carregamento progressivo em patamares (N-ISL). Foi possível concluir que, a avaliação da SFH via nanoindentação é influenciada pela seleção adequada das taxas de carregamento. O perfil N-ISL se mostrou eficiente para avaliação da SFH uma vez que facilita o acúmulo de H, aumentando seu efeito. Nas condições experimentais testadas, os aços AISI 4130M, AISI 4137M, AISI 4140 e as ligas UNS N07718 e CMSX-4 são susceptíveis à fragilização por hidrogênio uma vez que os seguintes efeitos do H foram observados: i) utilizando a taxa de carregamento de 5 mN/min, para os aços AISI 4137M e AISI 4140, a permeação de H na amostra aumentou a nanodureza em 9,8 % e 15,3 %, respectivamente. ii) para o AISI 4130M, somente as indentações do tipo CMC evidenciaram os efeitos do H na nanodureza e se observou uma redução de seus valores entre 7 % e 10 % em todos os ciclos de carregamento; iii) para a liga UNS N07718, sem a identificação dos grãos, a permeação de H sob potencial constante provocou o aumento de 16,2 % e 15,3 % na nanodureza para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 480 mN/min, respectivamente. iv) ainda para UNS N07718 a utilização da permeação galvanostática de H e indentações com taxa de carregamento de 5 mN/min em grãos com diferentes direções cristalográficas, se observou uma redução de 8,7 % e de 3,6 % na nanodureza dos grãos com o menor e o maior fator de Schmid, respectivamente; v) utilizando indentações N-ISL, observou-se que o H reduziu a nanodureza da liga CMSX-4 em até 37 %.

LEAL, J.E.S. **In Situ Evaluation of Hydrogen Embrittlement Susceptibility in Microconstituents Using Instrumented Nanoindentation.** 2021. 154 p. PhD. Dissertation, Federal University of Uberlândia, Uberlândia.

Abstract

This work evaluated the hydrogen embrittlement susceptibility (HES) by means of electrochemical nanoindentation. Three steels (AISI 4130M, AISI 4137M and AISI 4140) and two Ni-alloys (UNS N07718 (Inconel 718[®]) and CMSX-4) were evaluated. Nanoindentation tests with different loading rates were performed under in situ hydrogen (H) charging. Hydrogen charging was carried out using cathodic polarization of samples immersed in a NaCl 3.5 % aqueous solution. For UNS N07718 tests were performed on grains with two different crystallographic orientations. In turn, for the AISI 4130M steel and CMSX-4 alloy, continuous multicycle (CMC) indentation type was carried out. Exclusively for the CMSX-4 alloy, incremental step loading indentations (N-ISL) were performed. It was possible to conclude that the HES evaluation by electrochemical nanoindentation is influenced by the proper selection of the loading rate. The N-ISL profile was efficient for HES evaluation since it favors the H accumulation under the indenter tip, enhancing its effect. Under the investigated experimental conditions all materials are susceptible to hydrogen embrittlement since the following H effects were observed: i) the H permeation increased the AISI 4137M and AISI 4140 steels nanohardness (HIT) in 9.8 % and 15.3 %, respectively, for a 5 mN/min loading rate. ii) The CMC indentation evidenced the H effect on the AISI 4130M steel HIT. In all loading cycles the HIT was reduced between 7 % and 10 % HIT. iii) For the UNS N07718, without the grain identification, the permeation of H under constant potential increased the HIT values in 16.2 % and 15.3 % for 15 mN/min and 480 mN/min loading rates, respectively. iv) Under galvanostatic H permeation and using a 5 mN/min loading rate the UNS N07718 presented a HIT reduction of 8.7 % and 3.6 % for grains with the lowest and the highest Schmid factor, respectively; v) using N-ISL indentations, it was observed that the H reduced the HIT values in 37 %.

Keywords: nanoindentation, hydrogen embrittlement, Inconel, CMSX-4 and single crystal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – (a) Empolamento em tubo de aço (b) Trincamento em degraus em chapa de aço (FOWLER, 2010).	8
Figura 2.2 – Efeito do hidrogênio sobre a energia coesiva (U) e sobre a tensão coesiva (σ) do material (STROE, 2006).	10
Figura 2.3 – Avanço da ponta da trinca de acordo com a teoria da plasticidade localizada (STROE, 2006).	11
Figura 2.4 – Representação esquemática do mecanismo de Plasticidade Localizada (HELP). Nesse processo há coalescência de microvazios com plasticidade localizada e facilitada em regiões de alta concentração de hidrogênio (LYNCH, 2012).	12
Figura 2.5 – Curva típica de carregamento e descarregamento em nanoindentação (KHERADMAND et al., 2016).	13
Figura 2.6 – Pop-in observado em uma amostra de Níquel (111) (a)sobre potencial catódico de -1000 mV e (b) sobre potencial anódico de 500 mV (BARNOUSH; VEHOFF, 2006a).	16
Figura 2.7 – Trabalho elástico e trabalho plástico realizados por um indentador (PÖHL; HARDES; THEISEN, 2016).	17
Figura 2.8 – Gráficos da força em função da profundidade de penetração para indentações em amostras com diferentes valores de Ra (ANTON PAAR, 2017).	18
Figura 2.9 – Dureza das amostras polida e rugosa (ANTON PAAR, 2017).	18
Figura 3.1 – a) Nanoindentador NHT ² e b) indentador Berkovich e esferas de rubi.	25
Figura 3.2 – Ajuste da distância indentador-microscópio.	26
Figura 3.3 – Matriz de indentações de calibração do indentador Berkovich B-Y 00.	27
Figura 3.4 – a) NHT ² em posição de visualização e b) NHT ² em posição de indentação.	29
Figura 3.5 – Perfis de carregamento utilizados no ensaio preliminar no AISI 4140.	31
Figura 3.6 – Perfil de carregamento das indentações de curta duração com <i>drift correction</i> .	32
Figura 3.7 – Eletrodo de referência fabricado	33
Figura 3.8 – Suporte para fixação dos eletrodos.	33
Figura 3.9 – Amostra submersa em solução aquosa de 3,5 % NaCl em uma configuração de três eletrodos.	34

Figura 3.10 – Nova célula eletrolítica desenvolvida para o NHT ² .	35
Figura 3.11 – Perfis de carregamento para 5 mN/min e 15 mN/min com força máxima de 2,5 mN.	37
Figura 3.12 – Perfil de carregamento para 480 mN/min com força máxima de 2,5 mN.	38
Figura 3.13 – Perfil de carregamento para indentações do tipo CMC.	40
Figura 3.14 – Perfil de carregamento utilizado nas condições 2 e 4.	43
Figura 3.15 – Mapa de indentações realizadas na amostra CMSX-4.	44
Figura 4.1 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra do aço AISI 4140 para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min.	48
Figura 4.2 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT, obtidos na amostra do aço AISI 4140 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.	48
Figura 4.3 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra do aço AISI 4140 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.	49
Figura 4.4 – Alteração percentual na nanodureza após o carregamento H (BARNOUSH et al., 2013) traduzida.	51
Figura 4.5 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 480 mN/min.	52
Figura 4.6 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 480 mN/min.	53
Figura 4.7 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 480 mN/min.	54
Figura 4.8 – Mapa de polo inverso (IPFZ) da amostra de UNS N07718.	55
Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando as indentações no grão de direção cristalográfica [111] da amostra de UNS N07718.	55
Figura 4.10 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de UNS N07718, direção [111] para a taxa de carregamento de 5 mN/min.	56
Figura 4.11 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT, (b) EIT, (c) Welast e (d) Wplast obtidos na amostra de UNS N07718, direção [111] para a taxa de carregamento de 5 mN/min.	57

Figura 4.12 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação, obtidos no aço AISI 4137M para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min.	58
Figura 4.13 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT, obtidos no aço AISI 4137M para as taxas de carregamento de 5 mN/min e 15 mN/min.	58
Figura 4.14 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de AISI 4137M para as taxas de carregamento de 5 mN/min e 15 mN/min.	59
Figura 4.15 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de AISI 4130M para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min.	60
Figura 4.16 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT, obtidos na amostra de AISI 4130M para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.	61
Figura 4.17 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos no aço AISI 4130M para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.	62
Figura 4.20 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de AISI 4130m para as densidades de corrente de (a) 0,5 mA/cm ² e (b) 1,0 mA/cm ² .	64
Figura 4.21 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de AISI 4130M para a densidade de corrente de 0,5 mA/cm ² .	65
Figura 4.22 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de AISI 4130M para a densidade de corrente de 0,5 mA/cm ² .	66
Figura 4.23 – Diferença relativa entre os valores de Welast obtidos com e sem hidrogênio na amostra do aço AISI 4130M para a densidade de corrente de 0,5 mA/cm ² .	67
Figura 4.24 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra do aço AISI 4130M para a densidade de corrente de 1,0 mA/cm ² .	68
Figura 4.25 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra do aço AISI 4130M para a densidade de corrente de 1,0 mA/cm ² .	69
Figura 4.26 – Diferença relativa entre os valores de (a) HIT, (b) EIT e (c) Welast obtidos com e sem hidrogênio na amostra do aço AISI 4130M para a densidade de corrente de 1,0 mA/cm ² .	70

Figura 4.18 – Alteração percentual na nanodureza após o carregamento de H (ASGARI; JOHNSEN; BARNOUSH, 2013).	71
Figura 4.19 – CRSS prevista para uma liga de W em função da concentração de soluto a 298 K (HU et al., 2017).	72
Figura 4.27 – Mapa de polo inverso (IPFZ) da amostra de UNS N07718 e grãos selecionados para análise, sendo (a) Grão A e (b) Grão B.	74
Figura 4.28 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando as indentações nos grãos (a) A e (b) B da amostra de UNS N07718.	75
Figura 4.29 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação, obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min; o grão A tem o menor e o grão B o maior fator de Schmid.	77
Figura 4.30 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min; o grão A tem o menor e o grão B o maior fator de Schmid.	78
Figura 4.31 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min; o grão A tem o menor e o grão B o maior fator de Schmid.	79
Figura 4.32 – Mapa de polo inverso (IPFZ) da amostra de CMSX-4 e regiões indentadas.	80
Figura 4.33 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação, obtidos na amostra de CMSX-4, para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min.	81
Figura 4.34 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação, obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil CMC.	81
Figura 4.35 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de CMSX-4 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.	82
Figura 4.36 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de CMSX-4 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.	83
Figura 4.37 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil CMC.	84
Figura 4.38 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil CMC.	85
Figura 4.39 – Diferença relativa entre os valores de (a) Welast e (b) Wplast obtidos com e sem hidrogênio na amostra de CMSX-4 para o perfil CMC.	86

Figura 4.40 – Gráficos de força em função da profundidade de penetração obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil 5 mN/min.	87
Figura 4.41 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.	87
Figura 4.42 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil de 5 mN/min.	88
Figura 4.43 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de Welast e Wplast obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil de 5 mN/min.	89
Figura 4.44 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.	90
Figura 4.45 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.	91
Figura 4.46 – Diferença relativa entre os valores de (a) HIT, (b) Welast e (c) Wplast obtidos com e sem hidrogênio na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.	92
Figura 4.47 – Valores médios de queda de força no primeiro patamar e intervalos de confiança (95%) para o perfil N-ISL na amostra de CMSX-4.	93
Figura 4.48 – Redução de força por patamar e intervalos de confiança (95 %) na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.	93
Figura 4.49 – Diferença relativa entre os valores de redução de força obtidos com hidrogênio e ao ar na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.	94
Figura 4.50 – (a) Mapa de polo inverso (IPFZ) da amostra de CMSX-4, (b) legenda de cores para a Fig. 4.50a e (c) diagrama de fator de Schmid (ZHANG et al., 2017).	95
Figura 4.51 – Distância de equilíbrio entre discordâncias parciais.	97
Figura 4.52 – Efeito do hidrogênio na nanodureza dos aços AISI 4140, AISI 4137M e AISI 4130M.	99
Figura 4.53 – Mapa mental dos efeitos do hidrogênio na nanodureza dos materiais aval.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 para os ensaios preliminares no aço AISI 4140.	30
Tabela 3.2 – Planejamento experimental das indentações na amostra de AISI 4140.	36
Tabela 3.3 – Planejamento experimental das indentações na amostra de UNS N07718.	37
Tabela 3.4 – Planejamento experimental das indentações na amostra de UNS N07718 na direção [111].	39
Tabela 3.5 – Planejamento do ensaio nas amostras de AISI 4137M e AISI 4130M.	39
Tabela 3.6 – Planejamento experimental das indentações na amostra de AISI 4130M utilizando o perfil CMC.	40
Tabela 3.7 – Planejamento experimental das indentações nos grãos com maior e menor fator de Schmid na amostra de UNS N07718.	41
Tabela 3.8 – Planejamento experimental das indentações na amostra de CMSX-4.	42
Tabela 3.9 – Planejamento experimental das indentações na amostra de CMSX-4 utilizando o perfil N ISL.	43
Tabela 3.10 – Tratamentos térmicos efetuados nas amostras utilizadas no trabalho.	44
Tabela 3.11 – Composição química dos materiais ensaiados obtida por meio de espectrometria ótica, marca Leco, modelo GDS 500A (% em peso).	45
Tabela 3.12 – Análise química de carbono e enxofre por meio do processo de combustão.	46
Tabela 3.13 – Inventário de amostras.	46
Tabela 4.1 – Resultados de HIT, EIT, Welast e Wplast para os aços avaliados.	98

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ν	Coeficiente de Poisson
A	Área residual da indentação
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ADO	<i>Adjust depth offset</i>
Ap	Área projetada
ASTM	American Society for Testing and Materials
BTD	Baixa taxa de deformação
C	Complacência
C_a	Complacência dos materiais do equipamento
C_e	Complacência dos materiais das amostras
CMC	<i>Continuous Multi Cycle</i>
CTOD	<i>Crack tip opening displacement</i>
DB	Distância mínima entre o centro de indentações adjacentes
E^*	Módulo de elasticidade plano
EBSD	Difração de elétrons retroespalhados
ECNI	Nanoindentação eletroquímica
E_i	Módulo de elasticidade do indentador
EIT	Módulo de elasticidade instrumentado
E_R	Módulo de elasticidade reduzido
F	Força
FH	Fragilização por hidrogênio
GDS	Espectrómetro de emissão ótica de descarga luminescente
h	Profundidade de penetração
H	Dureza
hc	Profundidade de contato
HEDE	<i>Hydrogen Enhanced Decohesion</i>
HELP	<i>Hydrogen-enhanced localised plasticity</i>
HIC	<i>Hydrogen Induced Cracking</i>
HIT	Nanodureza instrumentada
hm	Profundidade de penetração máxima

hp	Profundidade permanente da indentação
IIT	<i>Instrumented Indentation Testing</i>
ISL	<i>Incremental step load</i>
ISO	International Organization for Standardization
LD	Curva de força versus profundidade de penetração
NHT ²	Nanoindentador
N-ISL	Perfil de carregamento que combina a técnica ISL e com uma indentação CMC
O&P	Oliver e Pharr
P _{max}	Força máxima
PPN	Nitretação por plasma pulsado
Ra	Rugosidade aritmética média
S	Derivada de F em função de h
SFH	Susceptibilidade à fragilização por hidrogênio
TDS	<i>Thermal desorption spectroscopy</i>
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
Welast	Trabalho elástico
Wplast	Trabalho plástico

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. <i>Objetivo principal</i>	2
1.1.2. <i>Objetivos secundários</i>	3
1.2. Justificativa	3
1.3. Contribuição técnico-científica do trabalho	5
1.4. Estrutura do trabalho	5
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Mecanismos de fragilização por hidrogênio	7
2.1.1. <i>Teoria da pressão</i>	7
2.1.2. <i>Teoria da decoesão (HEDE)</i>	8
2.1.3. <i>Teoria da plasticidade localizada (HELP)</i>	10
2.2. Teste de nanoindentação instrumentada	12
2.2.1. <i>Nanodureza HIT (O&P - Oliver e Pharr)</i>	14
2.2.2. <i>Módulos de elasticidade instrumentado EIT (O&P)</i>	14
2.2.3. <i>Pop-in</i>	15
2.2.4. <i>Trabalho elástico e trabalho plástico</i>	16
2.2.5. <i>Efeito do acabamento superficial na curva LD</i>	17
2.2.6. <i>Distância mínima entre indentações</i>	19
2.2.7. <i>Avaliação do efeito do hidrogênio nos metais via nanoindentação instrumentada</i>	20
CAPÍTULO III – METODOLOGIA	24
3.1. Preparação do nanoindentador NHT ²	24
3.1.1. <i>Ajuste da distância indentador-microscópio</i>	25
3.1.1. <i>Calibração do indentador Berkovich B-Y 00</i>	27
3.2. Planejamento experimental dos testes preliminares de nanoindentação (sem permeação de hidrogênio)	28

3.3. Planejamento experimental dos testes de nanoindentação (com permeação <i>in situ</i> de hidrogênio)	32
3.3.1. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço AISI 4140 em diferentes velocidades de carregamento	36
3.3.2. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718 em alta velocidade de carregamento	37
3.3.3. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718 em um grão na direção [111]	38
3.3.4. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos aços AISI 4137M e 4130M em diferentes velocidades de carregamento	39
3.3.5. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço 4130M utilizando indentações do tipo CMC	39
3.3.6. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos grãos com maior e menor fator de Schmid na liga de níquel UNS N07718	40
3.3.7. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel monocristalina CMSX-4 em diferentes velocidades de carregamento	41
3.3.8. Adaptação da técnica ISL para avaliação do efeito do hidrogênio utilizando nanoindentação instrumentada	42
3.4. Fabricação das amostras	44
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço AISI 4140 em diferentes taxas de carregamento	47
4.2. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718 em alta taxa de carregamento	52
4.3. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718 em um grão na direção [111]	54
4.4. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos aços AISI 4137M e 4130M em diferentes taxas de carregamento	57
4.5. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço 4130M utilizando indentações do tipo CMC	62
4.6. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos grãos com maior e menor fator de Schmid na liga de níquel UNS N07718	74
4.7. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel monocristalina CMSX-4 em diferentes taxas de carregamento.	80

4.8. Adaptação da técnica ISL para avaliação do efeito do hidrogênio utilizando nanoindentação instrumentada	86
4.9. Resumo dos resultados obtidos	98
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	101
5.1. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço AISI 4140	100
5.2. Efeitos hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718	101
5.3. Efeitos do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos aços AISI 4137M e AISI 4130M	101
5.4. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel monocristalina CMSX-4	102
5.5. Considerações gerais	102
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
APÊNDICE A. Cabine acústica	113
APÊNDICE B. Ajuste da distância indentador-microscópio	118
APÊNDICE C. Calibração do indentador Berkovich B-Y 00	119
APÊNDICE D. Resultados dos ensaios preliminares de nanoindentação	121
ANEXO A. Certificado de calibração do termo higrômetro digital do fabricante Instrutherm	129
ANEXO B. Certificado de calibração do padrão de sílica FS-A-0715-74	131
ANEXO C. Certificado de calibração do calibrador de nível sonoro	132
ANEXO D. Certificado de calibração do decibelímetro digital	134

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O conceito de fragilização por hidrogênio (FH) é bastante antigo, sendo que os primeiros relatos da consequência da permeação de hidrogênio nos metais foram encontrados no trabalho desenvolvido e publicado por Johnson (1875). Dentre os efeitos observados por este autor estavam a redução da resistência mecânica e da tenacidade à fratura. Desde então, um número significativo de estudos sobre a FH e seus efeitos na degradação das propriedades mecânicas foram realizados por inúmeros pesquisadores (WASIM; DJUKIC, 2020). No entanto, devido à complexidade da interação hidrogênio-metal e a consequente degradação das propriedades dos metais e ligas metálicas o tema continua exigindo novas pesquisas (BARNOUSH *et al.*, 2019). De acordo com CHEN *et al.*, (2020), embora a FH tenha sido identificada pela primeira vez há mais de um século, este problema continua sendo um importante desafio industrial não resolvido.

A FH é um fenômeno severo que afeta quase todos os metais e ligas, dependendo do meio em que estão inseridos (BARNOUSH; VEHOFF, 2010). Essa fragilização é crítica em aços de alta resistência (aços com limite de resistência superior a 1 000 MPa) e com baixa capacidade de deformação (ROBERTSON *et al.*, 2015), podendo ser a causa primeira de falhas na indústria de óleo e gás. Segundo Silva (2007), 25 % das falhas que ocorrem neste tipo de indústria são fraturas associadas ao hidrogênio. Estruturas de aço frequentemente são acometidas de falhas catastróficas devido à liberação de hidrogênio de seus ambientes de serviço originada por reações de corrosão e/ou proteção catódica e posterior difusão do H no aço (GHOSH *et al.*, 2018; OHAERI; EDUOK; SZPUNAR, 2018). Os átomos de hidrogênio absorvidos podem causar danos severos nas estruturas de aço (DJUKIC *et al.*, 2015).

Dentre os elementos químicos, o hidrogênio possui o menor diâmetro atômico (0,053 nm) e, consequentemente, apresenta mobilidade facilitada no estado sólido, ou seja,

ele se difunde facilmente no material introduzindo defeitos microestruturais que podem levar à fragilização dos materiais.

O hidrogênio se concentra nos aços de diversas formas, sendo as três principais: dissolvido intersticialmente como hidrogênio atômico (H^+), precipitado na forma de hidrogênio molecular (H_2) e precipitado na forma de diferentes compostos (CH_4 , H_2O , TiH_2 , entre outros) (ROSADO, 2011). A capacidade do hidrogênio em se movimentar através da rede cristalina de um determinado material depende diretamente da maneira como os átomos desse material estão ordenados no espaço, da dimensão dos interstícios e de defeitos presentes em estruturas cristalinas, tais como: lacunas, interstícios, precipitados e inclusões não-metálicas (KIM *et al.*, 2008).

A evolução eletroquímica do hidrogênio atômico faz parte de uma reação catódica, onde cátions de hidrogênio hidratados (H_3O^+) são transportados por difusão em direção ao cátodo, onde o cátion é reduzido, passando para hidrogênio na forma atômica (ROSADO, 2011). A proteção catódica figura como um dos principais causadores de FH (MA *et al.*, 2015; PARKINS *et al.*, 1982). Ainda hoje, esse fenômeno não é bem compreendido; além disso, o hidrogênio ainda pode induzir falha imprevisível de materiais industrialmente relevantes, mesmo que apenas alguns ppms de H estejam presentes no metal (LAUREYS *et al.*, 2016).

A susceptibilidade à fragilização por hidrogênio (SFH) pode ser avaliada por meio de ensaios em meio assistido, ou seja, meios onde existe abundante oferta de hidrogênio. Essa oferta é garantida polarizando a amostra avaliada mediante a aplicação de potenciais eletroquímicos negativos, o que é tipicamente efetuado na proteção catódica para se garantir proteção contra a corrosão. Pelo exposto, a seguir são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos da tese de doutorado.

1.1. Objetivos

1.1.1. *Objetivo principal*

Esta tese de doutorado tem como objetivo avaliar a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio *in situ* de materiais utilizados na área de óleo e gás por meio de ensaios em nanoescala.

1.1.2. *Objetivos secundários*

Como objetivos secundários relacionados ao desenvolvimento deste trabalho citam-se:

- a) Conceber, projetar e implementar adaptações no sistema de medição de nanodureza (NHT²) de forma que possam ser realizados ensaios de fragilização por hidrogênio;
- b) Desenvolver a metodologia para ensaios de nanoindentação instrumentada com permeação *in situ* de hidrogênio para a avaliação das propriedades nanomecânicas de materiais da indústria de óleo e gás (nanodureza, módulo de elasticidade, trabalho elástico e trabalho plástico).
- c) Identificar os parâmetros da curva força/profundidade de penetração que melhor se relacionam com a fragilização por hidrogênio.
- d) Avaliar o efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga UNS N07718 em diferentes direções cristalográficas e em diferentes taxas de carregamento.
- e) Avaliar o efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço AISI 4130M, obtidas via nanoindentação instrumentada com ciclos de carregamento.
- f) Avaliar o efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas, de um monocrystal de uma superliga de Ni (CMSX-4), obtidas via nanoindentação instrumentada utilizando o perfil N-ISL desenvolvido neste trabalho.

1.2. Justificativa

Existem diferentes formas para se avaliar a susceptibilidade dos aços à fragilização por hidrogênio, dentre elas, citam-se: o ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD), o carregamento progressivo em meio assistido (*incremental step load* - ISL), o deslocamento da abertura da trinca (*crack tip opening displacement* - CTOD), os ensaios de tração com força constante, os ensaios de punctionamento instrumentado (*small punch test*) e a nanoindentação instrumentada.

Dentre esses ensaios, destaca-se o BTD como um dos mais utilizados para avaliação de propriedades mecânicas de amostras fragilizadas pelo hidrogênio. Esse ensaio é efetuado em máquinas de tração e requer um tempo relativamente longo para sua realização, o que o torna bastante dispendioso. Segundo a norma ASTM G129 (ASTM, 2013) para ensaios BTD, a amostra é solicitada à tração com uma baixíssima taxa de deformação (10^{-4} s^{-1} a 10^{-8} s^{-1}). Assim, os ensaios de BTD podem ter duração de até 720 horas (BALLESTEROS, 2009). Por outro lado, recentemente, tem-se observado uma tendência em realizar esses ensaios em equipamentos específicos, com carregamento progressivo em meio assistido (ISL). Essa abordagem permite reduzir a duração do ensaio para aproximadamente dois dias, com significativa redução dos custos.

Em muitos casos, porém, não se dispõe de amostras com dimensões suficientes para a realização de ensaios BTD e ISL. Nesse sentido, é necessário desenvolver meios e procedimentos que permitam a realização de ensaios para avaliar a SFH, tanto a nível macro, quanto micro e nano, ou seja, em amostra de dimensões reduzidas. Além disso, Djukic *et al.* (2019) apontaram que as investigações dos efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos materiais em diferentes escalas, incluindo também a micro e nanoescala, são de extrema importância para uma melhor compreensão dos efeitos causados pelo hidrogênio, bem como da cinética entre os múltiplos mecanismos ativos e da sinergia entre eles. Neste contexto, surgiu a nanoindentação instrumentada, extraíndo as informações de interesse sobre a superfície do material testado.

A nanoindentação é uma técnica experimental amplamente usada, capaz de caracterizar o material em volumes muito pequenos, normalmente da ordem de nm^3 a μm^3 (NĚMEČEK; LUKEŠ; NĚMEČEK, 2020). Na nanoindentação, um indentador de geometria definida é colocado em contato com o material a ser testado. Uma força conhecida é aplicada enquanto a profundidade de penetração decorrente é monitorada e registrada. O gráfico da força em função da profundidade de penetração é então utilizado para avaliar a resposta mecânica do material em nanoescala. A combinação da nanoindentação com uma célula eletroquímica *in situ* possibilita a difusão do hidrogênio na superfície da amostra simultaneamente à execução das indentações (BARNOUSH; VEHOFF, 2006a, 2006b). Além disso, ensaios em nanoescala possibilitam que a alteração das propriedades mecânicas resultantes da interação entre o material ensaiado e o hidrogênio seja avaliada em grãos com diferentes direções cristalográficas ou fases.

A nanoindentação oferece várias vantagens sobre os experimentos convencionais na investigação dos efeitos do hidrogênio. Como a nanoindentação envolve pequenos volumes de material, vários ensaios podem ser realizados em um único grão. A direção do cristal de cada grão pode ser determinada a partir da coleta e análise automatizada de padrões de difração de elétrons retroespelhados (EBSD). Para tanto é utilizada a microscopia de imagem de orientação (OIM), que permite que cada grão seja tratado como um único cristal, utilizando ligas de engenharia policristalinas (NIBUR; BAHR; SOMERDAY, 2006). Entretanto, de acordo com os autores rudomilova, Prošek e Luckeneder (2018), a interpretação dos resultados fornecidos pela nanoindentação é complexa.

Esta técnica permite estudar mecanismos de movimentação de discordâncias e abre a possibilidade de investigar a interação hidrogênio/deformação em escala nanomecânica. Entretanto, a nanoindentação é uma técnica relativamente nova e, por isso, faz-se necessário que estudos sejam conduzidos visando a validação da mesma. Desta forma, atualmente a

validação dos resultados desses nanotestes em materiais da área de óleo e gás passa por uma extensa experimentação, o que justifica a presente proposta.

1.3. Contribuição técnico-científica do trabalho

O efeito do hidrogênio na resposta mecânica de sólidos é de fundamental importância na compreensão do fenômeno de fragilização por hidrogênio. Assim, a FH tem sido minuciosamente estudada por diferentes autores. As pesquisas relacionadas à FH estudam principalmente a interação hidrogênio/deformação a nível macroscópico. No entanto, a fragilização por hidrogênio é um fenômeno que ocorre em escala atômica, sendo necessário avaliar seus efeitos nessa escala. A nanoindentação é uma técnica que permite explorar a deformação plástica *in situ* e abre a possibilidade de investigar a interação hidrogênio/deformação na nanoscala.

A avaliação *in situ* da SFH em diferentes materiais com diferentes direções cristalográficas pode conduzir a novos critérios de seleção e de especificação destes. Se espera também contribuir para a escolha adequada de procedimentos de fabricação de materiais utilizados na indústria de óleo e gás que poderão favorecer a prevenção de falhas associadas à FH. Além disso, o presente trabalho possibilitará aumentar o entendimento e compreensão deste fenômeno.

Neste trabalho a técnica ISL (*incremental step loading*), proposta por (RAYMOND, 2002) e regulamentada pela norma ASTM F1624 (ASTM, 2018), será adaptada para ensaios de nanoindentação instrumentada em meio assistido. O perfil N-ISL permitirá avaliar o efeito do hidrogênio em indentações de longa duração com baixas taxas de carregamento.

1.4. Estrutura do trabalho

Este trabalho é constituído de mais quatro capítulos, organizados da seguinte maneira:

O Capítulo 2 contém uma revisão bibliográfica envolvendo os trabalhos publicados, mostrando estado da arte sobre o assunto. Essa revisão engloba os mecanismos de fragilização por hidrogênio e os métodos de análise, enfatizando a nanoindentação instrumentada em meio assistido.

No Capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada para desenvolvimento do trabalho, a qual é composta das seguintes etapas: i) preparação do nanoindentador NHT²; ii) planejamento experimental dos ensaios preliminares de nanoindentação (sem permeação de

hidrogênio); iii) planejamento experimental dos ensaios de nanoindentação com permeação *in situ* de hidrogênio; e iv) fabricação das amostras.

Os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 4, bem como as suas respectivas análises e discussões e, por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões, considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica sobre os principais tópicos que embasam esta tese. Para um melhor entendimento, esta seção foi dividida em 2 tópicos principais, no primeiro foram apresentados os fundamentos teóricos relacionados à fragilização por hidrogênio, com ênfase nas teorias de fragilização mais difundidas e aceitas pela comunidade técnico-científica, quais sejam: i) teoria da pressão; ii) teoria da decoesão; iii) teoria da plasticidade localizada e iv) teoria da formação de hidretos. No segundo tópico, o teste da nanoindentação foi abordado enfatizando os seus aspectos práticos e teóricos. Ainda neste tópico, os trabalhos mais relevantes encontrados na literatura foram apresentados.

2.1. Mecanismos de fragilização por hidrogênio

Os primeiros relatos da consequência da permeação de hidrogênio (H) nos metais foram encontrados no trabalho desenvolvido e publicado por Johnson (1875). Dentre os efeitos observados por este autor estavam a redução da resistência mecânica e da tenacidade à fratura. Desde então, a fragilização por hidrogênio tem sido intensamente investigada, no entanto, na atualidade, não há um consenso sobre os mecanismos físico-químicos envolvidos que levam à fragilização. Nesse contexto, algumas teorias ganham destaque na literatura, são elas:

2.1.1. Teoria da pressão

Esta teoria tem como base a recombinação do hidrogênio atômico (H^+) em hidrogênio molecular (H_2) em defeitos existentes no material. A presença de hidrogênio na forma gasosa dá origem a pressões internas elevadas. A pressão interna exercida pelas moléculas de

hidrogênio pode provocar a nucleação e o crescimento de microtrincas, mesmo sem a presença de tensão externa aplicada (VIYANIT, 2005).

O termo trincamento induzido por hidrogênio do inglês *Hydrogen Induced Cracking* (HIC) tem sido empregado na literatura para casos particulares de fragilização por hidrogênio (MCMAHON, 2012). No entanto, alguns autores atribuem ao termo HIC somente o mecanismo também conhecido como empolamento ou trincamento em degraus (*step-wise cracking*), observado em aços de baixa resistência em serviço com H₂S (Fig. 2.1). Assim sendo, este mecanismo é separado daqueles induzidos diretamente pelo hidrogênio atômico (FOWLER, 2010).

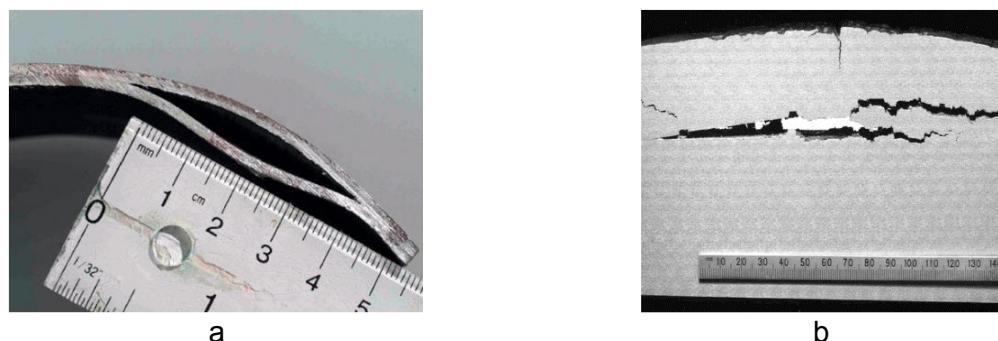


Figura 2.1 – (a) Empolamento em tubo de aço (b) Trincamento em degraus em chapa de aço (FOWLER, 2010).

2.1.2. Teoria da decoesão (HEDE)

O modelo de decoesão proposto por Oriani (1972) e Troiano (2016) é baseado no enfraquecimento das ligações metal-metal por átomos de hidrogênio localizados em regiões de alta tensão hidrostática. Assim sendo, o hidrogênio reduz localmente a força coesiva entre os átomos da estrutura cristalina pela dilatação do reticulado atômico e, assim, reduz-se a energia necessária para a fratura do material. Isto leva ao enfraquecimento das ligações intermetálicas em regiões próximas às pontas de trincas, de maneira que a decoesão irá ocorrer em planos preferenciais (SOFRONIS et al., 2003).

Os elétrons dos átomos de hidrogênio em solução em um metal de transição entrarão nas bandas d dos núcleos metálicos (NORBERG, 1952). Além disso, as forças repulsivas que determinam a distância interatômica dos metais de transição, como ferro, cobalto, níquel etc. são originárias da sobreposição de suas bandas d. Assim, pode-se esperar que um aumento na concentração de elétrons dessas bandas produza um acréscimo das forças repulsivas entre os núcleos metálicos, ou, em outras palavras, uma diminuição na força coesiva da rede (TROIANO, 2016).

Esta teoria afirma que o átomo de hidrogênio tem alta solubilidade em regiões de alta concentração de tensão como a ponta de trincas (estado triaxial de tensões) ou de uma discordância (OKAMOTO, 2010). Este modelo propõe que deve haver uma concentração crítica de hidrogênio que possa levar à fratura frágil.

A alta concentração necessária de hidrogênio pode ser alcançada nas interfaces partícula-matriz ou nos contornos dos grãos (GESARI; PRONSATO; JUAN, 2002), onde átomos de impureza segregados também podem contribuir para o enfraquecimento das ligações metálicas (MESSMER; BRIANT, 1982). Esta conjunção de alta concentração de hidrogênio e impurezas nos contornos dos grãos resulta em fratura intergranular com ruptura de estrias (tear ridges) e *dimples* isolados acompanhadas de numerosos traços de deslizamento sugerindo a presença de alguma deformação plástica (LYNCH, 1984). A fratura transgranular por descoesão também pode ser observada e explicada pela alta concentração de hidrogênio na região de tensão triaxial na ponta da trinca (RUDOMILOVA; PROŠEK; LUCKENEDER, 2018).

Por sua vez, Knarbakk (2015) reportou que a teoria da decoesão pode ser aplicada para fraturas frágeis, mas essa teoria não consegue explicar fraturas acompanhadas de deformação plástica.

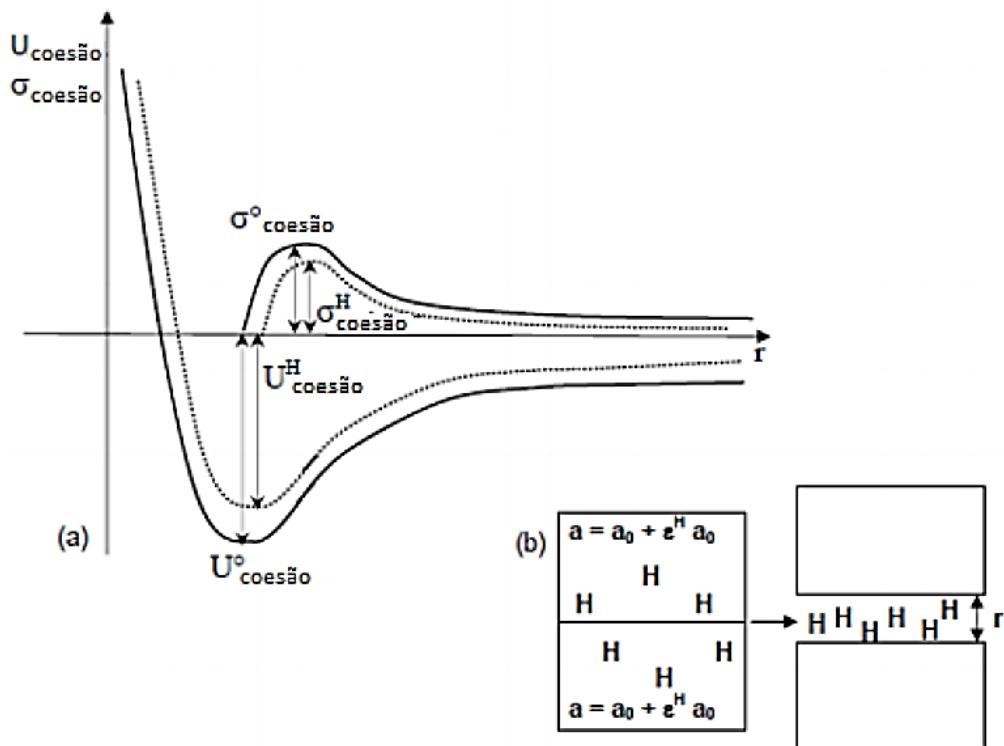


Figura 2.2 – Efeito do hidrogênio sobre a energia coesiva (U) e sobre a tensão coesiva (σ) do material (STROE, 2006).

Uma vez que a quantidade de hidrogênio na ponta da trinca começa a aumentar, os átomos da rede cristalina se afastam uns dos outros, o que resulta na redução da energia coesiva entre eles, como pode ser visto na Fig. 2.2. Logo, a concentração de hidrogênio nesta região chega a valores críticos que fazem a trinca se propagar, gerando uma nova ponta de trinca. Repetidamente, o hidrogênio irá se concentrar na extremidade da trinca, causando consecutivas propagações, até haver a ruptura do material.

2.1.3. Teoria da plasticidade localizada (HELP)

O modelo de plasticidade localizada foi proposto pela primeira vez por Beachem (1972) e posteriormente apoiado por Birnbaum e Sofronis (1994) e Robertson (2001). O soluto de hidrogênio facilita o movimento das discordâncias próximas à ponta da trinca levando a um aumento na quantidade de deformação. Com a redução de interação entre as discordâncias e outros obstáculos ou entre as próprias discordâncias, as discordâncias passam então a se mover mais próximas umas das outras e mais próximas de outros obstáculos (como, por exemplo, átomos de carbono, átomos de impurezas, inclusões, contornos de grão etc.) criando empilhamentos de discordâncias mais densos. Consequentemente, regiões de alta deformação (onde o hidrogênio aumentou a mobilidade das discordâncias) são criadas, cercadas por uma região menos dúctil, onde há empilhamento de discordâncias (STROE, 2006), como mostra a Fig. 2.3. Quando a tensão mecânica resultante nas pequenas regiões de empilhamento de discordâncias ultrapassa o limite de ruptura do material, ocorre a falha.

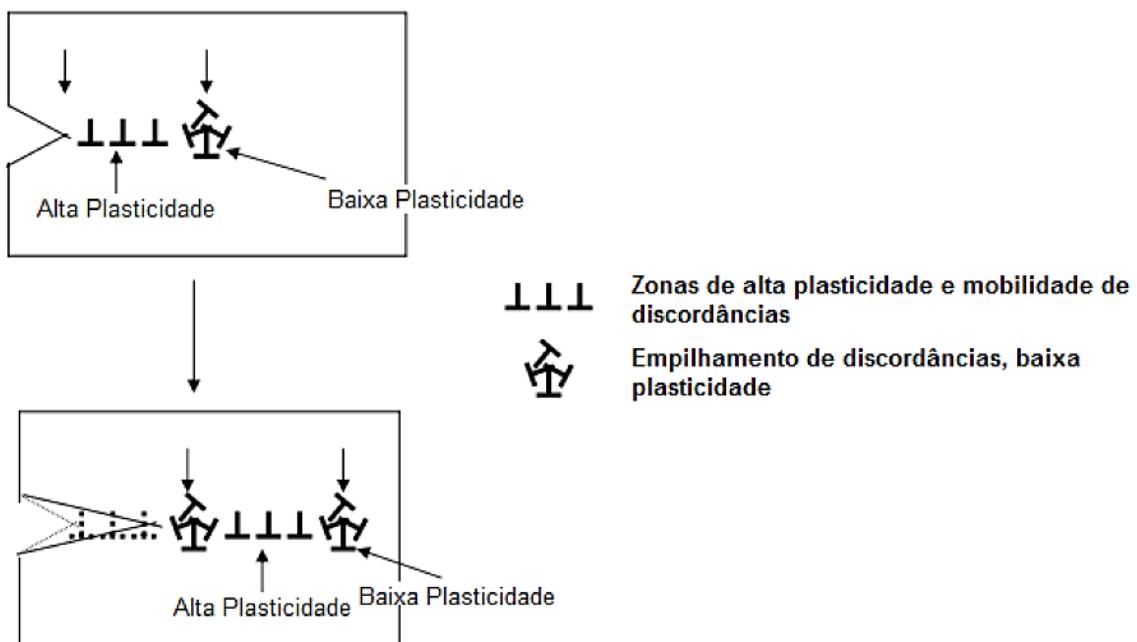


Figura 2.3 – Avanço da ponta da trinca de acordo com a teoria da plasticidade localizada (STROE, 2006).

Com a movimentação das discordâncias (carregando átomos de hidrogênio) para os contornos de grão, seu empilhamento e a possível acomodação destas nos contornos, o transporte de hidrogênio à frente da trinca é favorecido, podendo inclusive ocorrer um acúmulo de hidrogênio nos contornos de grão (ROBERTSON et al., 2015). Este transporte facilitado de hidrogênio com a movimentação de discordâncias pode contribuir para a elevação das concentrações locais de hidrogênio para níveis acima daqueles previstos pelo modelo de difusão clássico em certas ligas (DADFARNIA et al., 2015).

Desta forma, o termo fragilização por hidrogênio não seria adequadamente preciso, já que induz a noção de que o micromecanismo se dá estritamente de forma frágil. No entanto, a fragilização por hidrogênio de aços de alta resistência pode ocorrer devido à facilidade de movimentação de discordâncias e com deformação plástica significativa, embora localizada. Além disto, a presença do hidrogênio também aumenta a atividade de fontes de discordâncias. Lynch (2012) sugere que o aumento da atividade de discordâncias à frente da trinca (na zona plástica) promove o crescimento de trinca por um processo de deslizamento/coalescência de microvazios mais localizado do que aquele observado em ambientes inertes, como pode ser visto na Fig. 2.4.

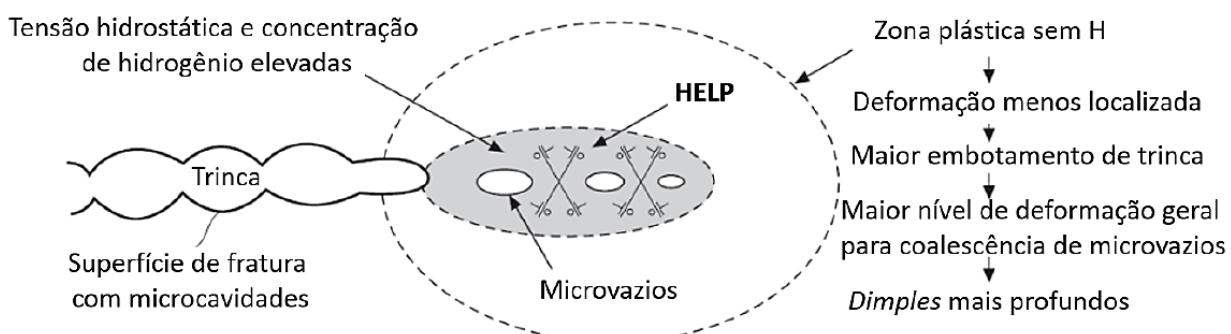


Figura 2.4 – Representação esquemática do mecanismo de Plasticidade Localizada (HELP). Nesse processo há coalescência de microvazios com plasticidade localizada e facilitada em regiões de alta concentração de hidrogênio (LYNCH, 2012).

O mecanismo HELP foi admitido devido a dois fatos principais: i) foram observadas movimentações de discordâncias em análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) realizadas por Ferreira, Robertson e Birnbaum (1998) e ii) a coalescência de microvazios à frente de trincas (HÄNNINEN et al., 1993). As trincas podem percorrer trajetos intergranulares ou transgranulares, dependendo de onde as concentrações de hidrogênio localmente altas estavam presentes. Além disso, trabalhos recentes reconhecem que os mecanismos decoesão e plasticidade localizada podem atuar em sinergia (BARRERA et al., 2016).

2.2. Teste de nanoindentação instrumentada

Os testes de indentação consistem na aplicação de força, com valor conhecido, utilizando um indentador com geometria definida (esférica, piramidal de base quadrada, piramidal de base triangular, entre outros), e na medição da área deixada pela impressão na superfície da amostra. Por sua vez, nos ensaios de indentação instrumentada é realizado o monitoramento e registro contínuo dos valores da força aplicada e da profundidade de penetração (BHUSHAN, 2017; FISCHER-CRIPPS, 2011; VANLANDINGHAM, 2003).

Este teste pode ainda ser categorizado quanto às faixas de força e profundidade de indentação. A norma ISO 14577 (ISO, 2015), a qual especifica os requisitos para execução de ensaios de indentação instrumentada, classifica-os em:

- Macroindentação: para forças entre 2 N e 30 kN;
- Microindentação: para forças inferiores a 2 N e profundidades de indentação superiores a 0,2 μm ;
- Nanoindentação: para profundidades de indentação inferiores a 0,2 μm .

O teste de nanoindentação é uma técnica experimental micromecânica relativamente nova, que emprega instrumentação de alta resolução para o controle e monitoramento contínuo da força aplicada sobre a amostra e da profundidade de penetração de um indentador, usualmente piramidal de base triangular (Berkovich). A nanoindentação é utilizada para caracterizar pequenos volumes de material, normalmente de nm^3 a μm^3 (NĚMEČEK; LUKEŠ; NĚMEČEK, 2020). Dependendo dos detalhes específicos do sistema de ensaio, forças da ordem de 1 nN podem ser aplicadas e profundidades de penetração de 0,1 nm (1 \AA) podem ser obtidas (HAY; PHARR, 2000).

Os pequenos volumes testados permitem o uso da nanoindentação para a determinação de propriedades mecânicas de revestimentos e filmes finos, bem como de superfícies modificadas por tratamentos superficiais (HAY; PHARR, 2000). Além disso, a nanoindentação permite o acesso a informações *in situ* dos grãos e das fases do material. Assim, a sua aplicação aumenta significativamente o poder de diagnóstico dos testes tradicionais de dureza.

A aquisição e o controle contínuo dos valores da força aplicada e do deslocamento do indentador possibilitam a construção de uma curva de força (F) versus profundidade de penetração (h), Fig. 2.5 (também conhecida como curva LD), que é utilizada para avaliar a resposta mecânica do material em nanoscala.

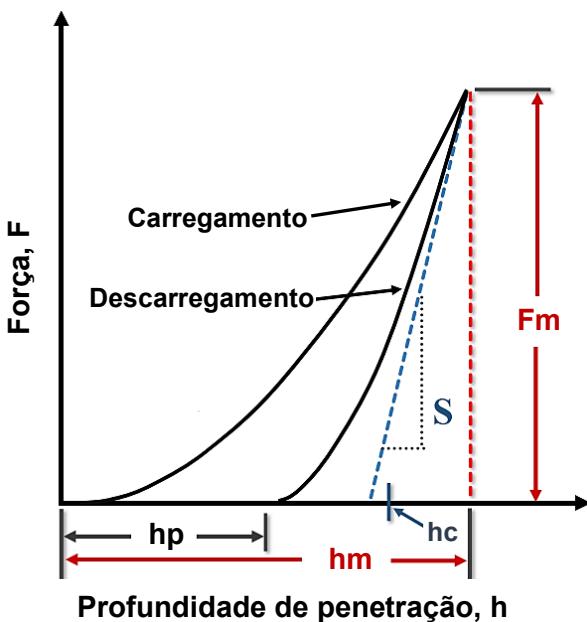


Figura 2.5 – Curva típica de carregamento e descarregamento em nanoindentação (KHERADMAND et al., 2016).

Na Figura 2.5, h_c é a profundidade de contato entre o indentador e o material, h_p é a profundidade final após o descarregamento, h_m é a profundidade máxima de indentação, F_m é força máxima aplicada e S é a derivada de F em função de h na curva de descarregamento. Assim sendo, a nanoindentação permite a obtenção, em escala apropriada, da dureza, do módulo de elasticidade ou da fluência de microconstituintes (NĚMEČEK; LUKEŠ; NĚMEČEK, 2020).

2.2.1. Nanodureza HIT (O&P - Oliver e Pharr)

O mais antigo dos ensaios de dureza, baseado na avaliação da indentação residual deixada por um indentador de geometria fixa, é o ensaio Brinell (BHUSHAN, 1998; TABOR, 1951). Este ensaio remonta ao início do século passado e seu nome deve-se ao seu desenvolvedor Johan August Brinell. O ensaio Brinell consiste em aplicar uma força sobre um indentador de geometria esférica, em aço ou carboneto de tungstênio, de forma a penetrar no material na direção normal à sua superfície. A força aplicada atua durante um intervalo de tempo pré-estabelecido, após o qual é retirada, de modo a possibilitar a medição, por microscopia óptica, da indentação residual (diâmetro da calota esférica). A dureza H é determinada com base na relação mostrada na Eq. (2.1). Nesta equação, F_m representa a máxima força aplicada e A é a área residual da indentação.

$$HIT = \frac{F_m}{A} \quad (2.1)$$

Na indentação instrumentada, a área A é comumente denominada de área de contato da indentação ou área projetada e é calculada em função da profundidade de penetração, $A = f(h)$. Para um indentador Berkovich de geometria considerada perfeita, a relação entre a área da seção transversal e a profundidade de penetração é de 24,5, ou seja, $A = 24,5h$.

2.2.2. Módulo de elasticidade instrumentado EIT (O&P)

A derivada dP/dh do declive da curva de descarregamento resulta na Eq. (2.2):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_R \sqrt{A} \quad (2.2)$$

Na Equação (2.2), E_R é o módulo de elasticidade reduzido do material (JOHNSON, 1985; STILWELL; TABOR, 1961; TABOR, 1948, 1951), A é a área de contato projetada da indentação enquanto que ν é o coeficiente de Poisson do material testado.

A inclinação da curva de descarregamento representa a rigidez do sistema S. O inverso da rigidez designa-se por complacência, $C = 1/S$, e representa a capacidade de deformação elástica do sistema, em função da força aplicada. Em consequência da rigidez finita do material do indentador, o módulo de elasticidade reduzido, E_R , contém também informação referente à deformação elástica do material do indentador como mostra a Eq. (2.4).

$$\frac{1}{E_R} = \frac{(1-\nu^2)}{EIT} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.4)$$

Na Equação (2.4), EIT corresponde ao o módulo de elasticidade do material testado, e o índice i representa as propriedades do material do indentador. A medição do módulo de elasticidade do teste de indentação geralmente apresenta elevada exatidão com erros de até $\pm 5\%$ (OLIVER; PHARR, 1992).

Isolando E na Eq. (2.4) obtém-se a Eq. (2.5):

$$EIT = \frac{(1-\nu^2)}{\frac{1}{E_R} \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}} \quad (2.5)$$

O módulo de elasticidade plano do material pode ser calculado pela Eq. (2.3).

$$E^* = \frac{EIT}{1-\nu^2} \quad (2.3)$$

A complacência avaliada no ensaio, C , é considerada a soma de duas parcelas, uma relativa à amostra e outra ao equipamento de ensaio (OLIVER e PHARR, 1992), como mostra a Eq. (2.6):

$$C = C_a + C_e \quad (2.6)$$

Na Equação (2.6), C_a e C_e representam a complacência dos materiais das amostras e do equipamento, respectivamente. Com o aumento da força aplicada pelo indentador sobre a amostra e/ou do módulo de elasticidade do material testado, maior será a contribuição do valor de C_e para o valor de C (OLIVER e PHARR, 1992). Neste contexto, o conhecimento exato do valor da complacência do equipamento de ensaio representa um dos fatores fundamentais na determinação do módulo de elasticidade.

2.2.3. Pop-in

A parte de carregamento da curva LD registrada durante os ensaios NHT pode ser dividida em três regiões distintas. Primeiro, a região inicial de carregamento elástico, onde é esperado que o contato seja dominado por deformação elástica (HAN et al., 2014; STENERUD et al., 2017). Em seguida, a curva mostra um avanço repentino na profundidade de penetração (Fig. 2.6), antes do início da região onde predomina o comportamento elastoplástico. Este avanço na profundidade de penetração é denominada de *pop-in* e pode estar relacionada a algum efeito da camada superficial (GERBERICH et al., 1995) ou à nucleação de discordâncias e início de plasticidade (BAHR; KRAMER; GERBERICH, 1998).

A falta de deformação permanente na superfície, antes do *pop-in*, indica que o *pop-in* representa a nucleação de discordâncias no material, evidenciando a presença de deformação plástica. Até a ocorrência do evento *pop-in*, a resposta do material é elástica, onde apenas um volume limitado, eventualmente experimenta uma tensão de cisalhamento elevada o suficiente para nuclear discordâncias. O máximo raio esperado para este volume é limitado aproximadamente a duas centenas de nanometros (STENERUD et al., 2017). Se o espaçamento médio entre as discordâncias for menor do que este raio, a ativação das discordâncias presentes deve ocorrer em vez da nucleação de novas discordâncias e, neste caso, o *pop-in* não será observado (BARNOUSH; KHERADMAND; HAJILOU, 2015; ZAMANZADE; VEHOFF; BARNOUSH, 2014). Assim, a dimensões do *pop-in* dependem do espaçamento médio entre discordâncias.

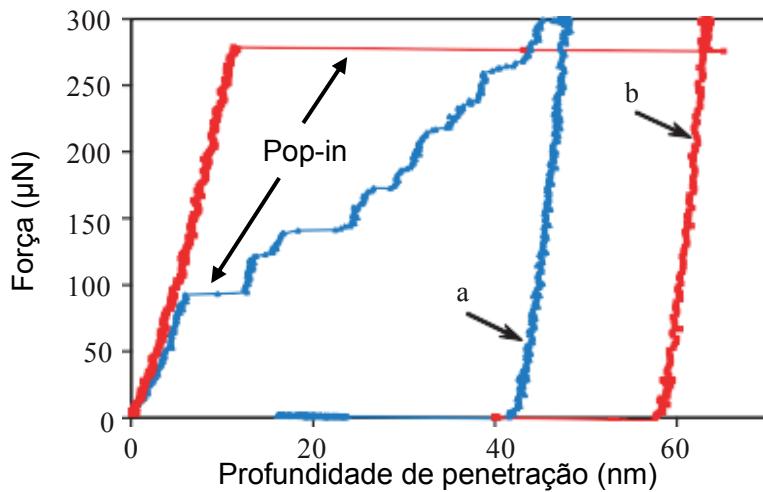


Figura 2.6 – *Pop-in* observado em uma amostra de Níquel (111) (a)sobre potencial catódico de -1000 mV e (b) sobre potencial anódico de 500 mV (BARNOUSH; VEHOFF, 2006a).

Quando o hidrogênio é introduzido no sistema, a força na qual ocorre o *pop-in* é reduzida (por exemplo, para 100 μ N). Isso tem sido usado como evidência da presença de hidrogênio, reduzindo a energia necessária para a nucleação de discordâncias (BARNOUSH; KHERADMAND; HAJILOU, 2015; BEGAU et al., 2011; SHIM et al., 2008; WU; NIEH, 2014).

2.2.4. Trabalho elástico e trabalho plástico

Outros parâmetros que podem ser obtidos nos ensaios de NHT são os trabalhos plástico e elástico. O primeiro corresponde à quantidade de energia utilizada para causar deformação permanente na amostra, ou seja, equivale à energia absorvida pela amostra e transformada em deformação plástica. O segundo é a energia elástica da indentação, o qual equivale à recuperação elástica da amostra.

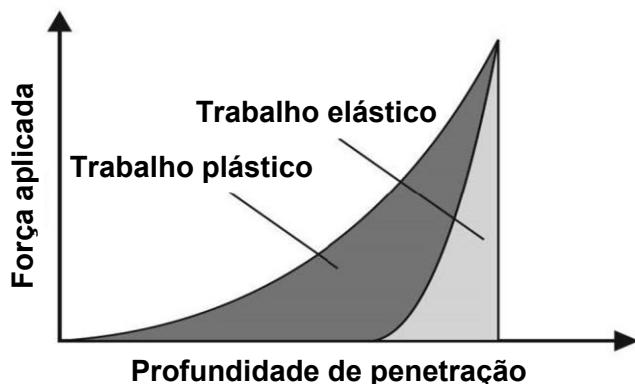


Figura 2.7 – Trabalho elástico e trabalho plástico realizados por um indentador (PÖHL; HARDES; THEISEN, 2016).

Espera-se que na presença do H ocorram alterações nos valores absolutos destas energias, bem como, a alteração da relação entre os trabalhos plástico e elástico. A Figura 2.7 ilustra as regiões onde ocorre o trabalho elástico e o trabalho plástico. No entanto, não foram encontrados estudos com essa abordagem.

2.2.5. Efeito do acabamento superficial na curva LD

No teste de indentação instrumentada, especialmente para nanoindentação, é essencial que a superfície da amostra apresente o melhor acabamento possível. Este fato pode ser justificado porque as propriedades mecânicas do material testado são calculadas partindo do pressuposto de que a superfície da amostra é perfeita em termos de acabamento superficial. Entretanto, mesmo com os avanços tecnológicos é impossível obter superfícies isentas de desvios microgeométricos.

Como a técnica NHT usa a profundidade de penetração medida para se estimar a área de contato residual e, posteriormente, calcular a dureza, a rugosidade da superfície pode influenciar significativamente a curva LD. O contato entre dois corpos não é apenas controlado pelas propriedades do material (módulo de elasticidade e dureza), mas também por propriedades topográficas (ANTON PAAR, 2017).

O fabricante do medidor de nanodureza (NHT²), existente no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste da Universidade Federal de Uberlândia, divulgou uma nota técnica de aplicação sobre o equipamento intitulada *The Influence of Surface Roughness on Instrumented Indentation Testing (IIT)*. Esta nota apresenta informações sobre o efeito do acabamento superficial das amostras nas curvas LD e, consequentemente, nos valores de dureza resultantes.

Um teste foi realizado pela Anton Paar (2017) com duas amostras com valores diferentes de Ra, (Amostra 1, Ra = 5 nm) e (Amostra 2, Ra = 167 nm). Em cada amostra foi realizada uma sequência de 10 indentações com força máxima de 10 mN. Os resultados obtidos podem ser vistos na Fig. 2.8.

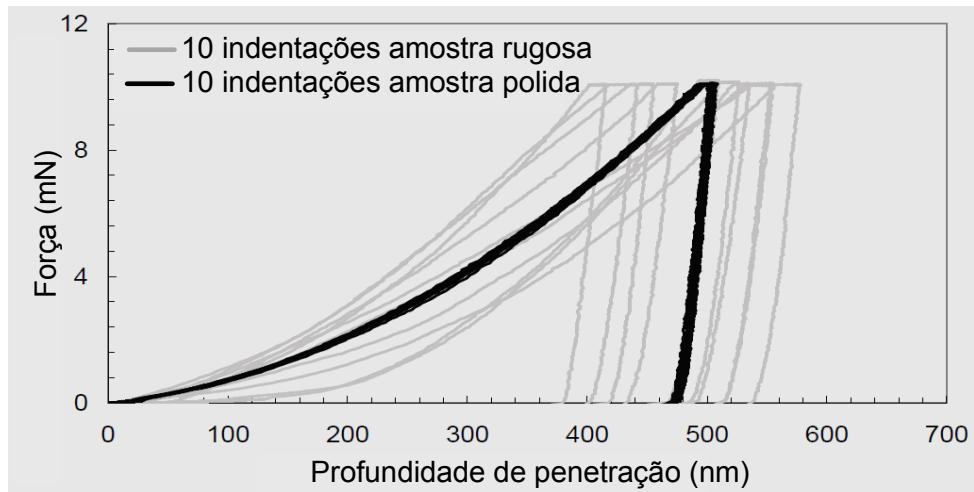


Figura 2.8 – Gráficos da força em função da profundidade de penetração para indentações em amostras com diferentes valores de Ra (ANTON PAAR, 2017).

Na Figura 2.8, observa-se que com o aumento dos valores da rugosidade Ra a repetibilidade dos valores de dureza diminuiu. Para um melhor entendimento, os valores médios de dureza são apresentados também com suas respectivas barras de erros (o desvio-padrão amostral) na Fig. 2.9. A amostra polida apresentou dureza média de 1338 MPa, com desvio-padrão de 11 MPa. Por sua vez, a amostra rugosa apresentou dureza média de 1405 MPa, com desvio-padrão de 308 MPa. Observa-se que para a amostra rugosa a repetibilidade dos valores de dureza obtidos é baixa, da ordem de ± 616 MPa para um nível de confiança de 95 %.

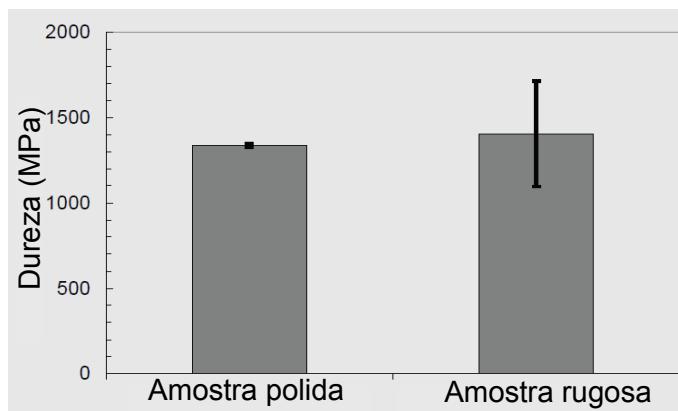


Figura 2.9 – Dureza das amostras polida e rugosa (ANTON PAAR, 2017).

A baixa repetibilidade observada para a amostra rugosa pode ser atribuída a dois fatores principais. O primeiro pode estar relacionado com a rugosidade da superfície avaliada, constituindo um fator importante a ser considerado durante o planejamento experimental para realização de testes de nanoindentação instrumentada. As superfícies polidas são, portanto,

preferidas visando à obtenção de resultados mais repetitivos e confiáveis. Mas também deve ser considerado que o polimento pode introduzir tensões residuais na superfície da amostra. A tensão residual gerada pelo polimento usando partículas duras pode ter um efeito prejudicial na avaliação da dureza em escala nanométrica. Dessa forma, o fabricante Anton Paar sugeriu ainda que o valor Ra deve ser inferior a 5 % da profundidade máxima de penetração, confirmado a recomendação da norma ISO 14577-4 (ISO, 2015). O segundo fator que pode ter contribuído para a baixa repetibilidade dos valores de dureza é o fato de que a medição pode ser feita em diferentes constituintes microestruturais.

2.2.6. Distância mínima entre indentações

A distância mínima entre o centro de indentações adjacentes deve ser cinco vezes maior que o valor do maior dos diâmetros das indentações. O diâmetro da indentação é o diâmetro da impressão criada por um penetrador esférico no plano da superfície da peça de teste. De acordo com a norma ISO 14577 (ISO, 2015), para impressões não circulares, o diâmetro de indentação é o diâmetro do menor círculo capaz de envolver a indentação.

Para um indentador Berkovich, a relação entre a profundidade de penetração e o diâmetro do menor círculo circunscrito à seção transversal do indentador em tal profundidade é de 7,5 (FISCHER-CRIPPS, 2011). Assim sendo, a distância mínima entre o centro de indentações adjacentes (DB) pode ser calculada por meio da Eq. (2.7).

$$DB = 5 \cdot 7,5 \cdot hp \quad (2.7)$$

Na Equação (2.7), hp é a profundidade da indentação quando a força de contato é igual a zero na curva de descarregamento. Desta maneira, a primeira indentação pode ser utilizada para fornecer uma estimativa do valor de hp das demais indentações e, consequentemente, para o valor de DB . Entretanto, segundo o fabricante do nanodurômetro NHT², utilizado no presente trabalho, os valores de hp apresentam menor repetibilidade do que os valores da profundidade máxima da indentação (hm) e este, normalmente, encontra-se entre 30 % e 90 % do valor de hp . Ainda segundo o fabricante do equipamento, a Eq. (2.8) permite obter uma melhor estimativa para o valor de DB .

$$DB = 5 \cdot 7,5 \cdot 0,8 \cdot hm = 30 \cdot hm \quad (2.8)$$

Assim sendo, a distância mínima entre indentações pode ser estimada como sendo 30 vezes o valor hm da primeira indentação do ensaio ou de indentações auxiliares realizadas antes do início dos testes possibilitando a programação prévia da matriz experimental.

2.2.7. Avaliação do efeito do hidrogênio nos metais via nanoindentação instrumentada

A nanoindentação eletroquímica (ECNI) é um método para testes mecânicos *in situ* durante o carregamento de hidrogênio, que combina a permeação eletroquímica de hidrogênio e nanoindentação. Neste método, uma amostra é imersa em um eletrólito líquido para permeação eletroquímica de hidrogênio, e um indentador testa a superfície da amostra atravessando da camada de eletrólito. Esta técnica de escala laboratorial, inteligente e relativamente prática é sensível para detectar eventos micro-nanomecânicos (KIM; TASAN, 2019).

Para avaliação da SFH, nanoindentações podem ser feitas em amostras pré-carregadas (*ex-situ*) ou carregadas de hidrogênio durante a execução das indentações (*in-situ*), mas a nanoindentação com carregamento de hidrogênio *in situ* pode ser a melhor escolha (RUDOMILOVA; PROŠEK; LUCKENEDER, 2018). Embora ensaios com carregamento *ex-situ* de hidrogênio possam revelar uma forte degradação das propriedades mecânicas dos aços e ligas, estes ensaios não podem ser utilizados para a caracterização dos mecanismos de fragilização por hidrogênio ou para realizar o estudo das interações hidrogênio-discordância durante a deformação plástica. A principal razão é a depleção do hidrogênio ou a formação de um gradiente de concentração de hidrogênio próximo à superfície da amostra como resultado da liberação de hidrogênio em um curto período de tempo após o carregamento de hidrogênio *ex situ* (BARNOUSH; ASGARI; JOHNSEN, 2012; BARNOUSH; KHERADMAND; HAJILOU, 2015; TOMATSU; MIYATA; OMURA, 2016). Portanto, dentro da faixa de profundidade de ensaio da nanoindentação, algumas dezenas de nanometros abaixo da superfície, o hidrogênio já está esgotado ou reduzido a uma concentração muito baixa e nenhum efeito será registrado com o nanoindentador (BARNOUSH; KHERADMAND; HAJILOU, 2015).

A ECNI introduz a possibilidade de carregamento eletroquímico de hidrogênio e testes nanomecânicos simultâneos em um volume muito pequeno próximo à superfície, onde a concentração de hidrogênio se torna uniforme em um período muito curto (BARNOUSH; ASGARI; JOHNSEN, 2012). Os resultados da nanoindentação podem ser vinculados não apenas ao mecanismo HEDE, mas também ao HELP (RUDOMILOVA; PROŠEK; LUCKENEDER, 2018). A técnica poderia ainda ser utilizada em condições de corrosão, de forma que, um lado de uma amostra pode ser exposto sob condições de corrosão e as mudanças na dureza poderiam ser medidas no lado oposto (RUDOMILOVA; PROŠEK; LUCKENEDER, 2018).

Estudos sobre o efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas de aços de baixo carbono são raros (WASIM et al., 2019). Kheradmand et al., (2016) mostraram que o

efeito de endurecimento devido à presença de hidrogênio aumenta com o aumento da polarização catódica e consequente aumento da concentração de hidrogênio.

Lee et al. (2014) mostraram a transição dos efeitos de endurecimento (*hardening*) para amolecimento (*softening*) induzidos por hidrogênio usando indentadores com diferentes ângulos. Estes autores realizaram testes de nanoindentação no aço API X70 de tubulação e observaram uma transição de endurecimento para amolecimento quando um indentador mais agudo foi utilizado. Além disso, embora um efeito de endurecimento tenha sido observado quando um indentador de maior ângulo foi utilizado, os autores apontaram que, com uma taxa de carregamento suficientemente lenta para permitir que o hidrogênio se difunda em torno das discordâncias, o comportamento de amolecimento pode ser alcançado mesmo para indentadores de maior ângulo.

Tomatsu, Miyata, e Omura, (2016) observaram que o *hardening* é predominante para maiores taxas de deformação e, por sua vez, o *softening* é preeminente para menores taxas de deformação. A ocorrência de *softening* em menores taxas de deformação foi relacionado ao maior tempo disponível para o acúmulo de hidrogênio em torno das discordâncias e manifestação da blindagem dos campos elásticos (*hydrogen shielding*).

Hong et al. (2017) analisaram o efeito do hidrogênio na dureza e no módulo de elasticidade dos aços inoxidáveis SAE 310S e SAE 304 e concluíram que esse efeito mudou com os estágios de deformação. No estágio inicial da deformação plástica, o hidrogênio aumentou a dureza e diminuiu o módulo de elasticidade, mas o efeito tornou-se mais fraco durante a deformação plástica posterior.

Barnoush et al. (2013) realizaram ensaios de nanoindentação instrumentada em uma amostra de aço carbono martensítico submersa em um eletrólito aquoso contendo 0,5 M de Na_2S_0_4 e se observou um aumento na nanodureza com a permeação de hidrogênio. Entretanto, ao realizar indentações em uma camada nitretada via nitretação por plasma pulsado (PPN) e em uma região onde há difusão de N proveniente do processo PPN, uma redução na nanodureza foi observada.

Stenerud et al. (2017) realizaram ensaios de indentação instrumentada em uma amostra de UNS N07718 com permeação *in situ* de hidrogênio utilizando um eletrólito que consistia de uma mistura 2:1 de glicerol e H_3PO_4 . Stenerud et al. (2017) observaram que o H causou um aumento da nanodureza nas direções cristalográficas testadas, [101] e [111] devido ao aumento da mobilidade planar das discordâncias e/ou do ancoramento das mesmas. O hidrogênio reduziu a energia necessária para a mobilidade das discordâncias, facilitou o movimento planar e simultaneamente dificultou o deslizamento cruzado. Além disso, foi evidenciado que o H causou maiores efeitos na direção [101] em comparação com a direção [111].

Os autores Morasch e Bahr (2001) realizaram nanoindentações em uma liga de Ti com estrutura cúbica de corpo centrado e observaram o aumento da nanodureza e a redução do *pileup* mostrando a redução do deslizamento cruzado na presença do hidrogênio. Com uma determinada carga, se menos deformação plástica for acomodada em planos cruzados, então a dureza irá aumentar.

Asgari et al. (2013) realizaram ensaios de nanoindentação instrumentada em uma amostra de aço super duplex nitretada pelo processo PPN. O eletrólito utilizado foi 0,5 M de $\text{Na}_2\text{S}\text{O}_4$ em solução aquosa. Estes autores observaram que o hidrogênio reduziu a nanodureza da ferrita tanto na camada nitretada, quanto na camada de difusão do N e no material de base.

Experimentos de nanoindentação e TDS (*thermal desorption spectroscopy*) realizados por Zhao et al. (2015) em aço de baixo carbono mostraram uma relação entre o teor de hidrogênio e o comportamento de endurecimento/amolecimento. O maior teor de hidrogênio obtido por carregamento eletroquímico (solução 1 N de H_2SO_4 1 N por 24 h sob uma densidade de corrente constante de 100 mA/cm²) causou endurecimento, enquanto o menor teor de hidrogênio obtido por carregamento a gás (300 °C sob pressão constante de 15 MPa de H_2 gasoso por 72 h) levou ao amolecimento.

Wasim e Djukic (2020) investigaram o efeito da degradação das propriedades mecânicas induzida por hidrogênio em níveis macro, micro e nano em ambientes ácidos ricos em hidrogênio. A partir dos resultados de nanoindentação, os autores concluíram que o hidrogênio e a corrosão levaram a reduções significativas do módulo de elasticidade após 28 dias de exposição aos ambientes ácidos ricos em hidrogênio.

Vários resultados publicados utilizando nanoindentação eletroquímica indicam que altas concentrações de hidrogênio nos aços aumentam a nanodureza. Normalmente, o maior conteúdo de hidrogênio, sua distribuição não uniforme e o gradiente de concentração ao longo da espessura da amostra após o carregamento eletroquímico de hidrogênio produziram um endurecimento maior (WASIM; DJUKIC, 2020). Entretanto, Wasim e Djukic (2020) observaram inúmeras microfissuras, poros e bolhas devido aos efeitos combinados do trincamento (HIC) e da fragilização induzida por hidrogênio (FH) que representam os danos irreversíveis à microestrutura do aço investigado e provocam um enfraquecimento significativo da energia coesiva da matriz. Como resultado, a dureza das áreas irreversíveis da microestrutura diminuiu significativamente em comparação com os valores iniciais de dureza do material.

Skal's'kyi; Nazarchuk e Hirnyi, (2013) apontaram que as investigações nanomecânicas e os efeitos do hidrogênio absorvido eletroliticamente sobre o módulo nanoelástico e a nanodureza devem levar em consideração os múltiplos efeitos de (i) iniciação de trinca na

forma de microfissuras superficiais e internas, trincas, vazios e bolhas; (ii) pressão hidrostática do hidrogênio molecular nas bolhas internas; e (iii) redistribuição completa do campo de deformação causado pelo dano parcial ao material e a ação do hidrogênio atômico dissolvido na estrutura cristalina ou aprisionado pelos defeitos do material, por exemplo, pelos limites intergranulares ou interfásicos ou por qualquer outros defeitos na matriz do cristal.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para avaliar o efeito da permeação *in situ* de hidrogênio nas propriedades nanomecânicas medidas via nanoindentação instrumentada nos aços AISI 4140, AISI 4137M, AISI 4130M e nas ligas de níquel UNS N07718 e CMSX-4. Para um melhor entendimento, a metodologia foi dividida em quatro etapas. A primeira consiste na preparação do nanoindentador NHT² utilizado na realização de todos os ensaios experimentais. As segunda e terceira etapas são dedicadas ao planejamento dos ensaios preliminares de nanoindentação (sem permeação de hidrogênio) e dos ensaios de nanoindentação com permeação *in situ* de hidrogênio, respectivamente. Por fim, na quarta etapa apresentam-se os detalhes relativos à fabricação das amostras necessárias para realização de todos os ensaios.

3.1. Preparação do nanoindentador NHT²

Todos os ensaios experimentais foram realizados com o nanoindentador NHT² (Fig. 3.1a), fabricado pela Anton Paar. Este equipamento possui resolução de 20 nN para aplicação de forças de 0,1 mN a 500,0 mN e 0,01 nm para a profundidades de penetração entre 20 nm e 200 µm, respectivamente. O NHT² possui: um indentador Berkovich B-Y 00 (Fig. 3.1b) com ponta de diamante e ângulo de aresta de $\alpha = 65,3^\circ \pm 0,3^\circ$. O equipamento possui ainda duas esferas de rubi com diâmetro de 2 mm, usadas como referência durante o ensaio.

Antes da execução de todos os ensaios descritos nas próximas etapas, o indentador e as esferas de rubi foram limpos com isopropanol. Por sua vez, as amostras, padrões e a célula eletroquímica foram limpos com etanol e expostos à temperatura ambiente de

$20,0 \pm 1,0$ °C por 8 horas. A temperatura foi monitorada utilizando um termohigrômetro digital do fabricante Instrutherm, com resolução de 0,1 °C e faixa nominal de (-20,0 a 60,0) °C (certificado de calibração disponível no ANEXO A).

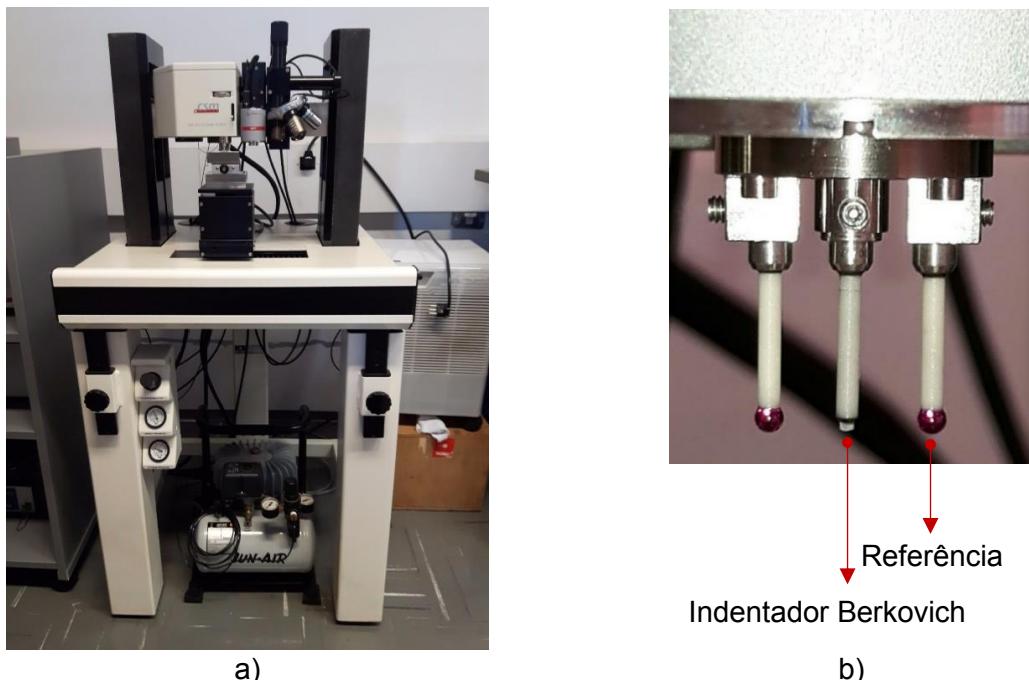


Figura 3.1 – a) Nanoindentador NHT² e b) indentador Berkovich e esferas de rubi.

Para a atenuação de erros de medição causados por vibrações propagadas pelo solo, o NHT² possui mancais aerostáticos que impedem o contato físico entre a parte superior e inferior do equipamento. Entretanto, não há atenuação das vibrações (ondas sonoras) propagadas pelo ar. Além disso, testes realizados na etapa inicial de desenvolvimento do trabalho mostraram que uma onda sonora pode ser capaz de afetar os resultados da medição de nanodureza. Assim sendo, foi projetada, fabricada e instalada uma cabine acústica e os ensaios foram realizados em horários de menor fluxo de pessoas no campus e no laboratório. Após a instalação, o nível de ruído na sala e no interior da cabine foi avaliado e a atenuação dos efeitos acústicos foi confirmada. Maiores detalhes são apresentados no APÊNDICE A.

3.1.1. Ajuste da distância indentador-microscópio

A distância entre a objetiva de 100X do microscópio e o indentador deve ser informada ao software Indentation 7.0 para que o mesmo possa fazer a movimentação da amostra durante o procedimento de visualização-indentação. Este procedimento foi executado utilizando uma amostra de cobre fornecida pela Anton Paar. A escolha do cobre se deveu à boa visibilidade das indentações realizadas neste material.

Inicialmente, a amostra foi posicionada sob a objetiva e foi definida uma localização na qual a indentação deveria ser realizada. Em seguida, foi solicitado ao equipamento via *software* que deslocasse a amostra para a posição de indentação, que realizasse uma indentação na posição desejada e que retornasse à posição de visualização. Posteriormente, foi determinado o erro de posicionamento entre a localização desejada e a localização real da indentação. Para tanto, deslocou-se a amostra de tal forma que o centro da impressão deixada pelo indentador coincidisse com o cursor central (Fig. 3.2). Desta maneira, a distância percorrida pelo cursor central pode ser considerada numericamente igual ao erro de posicionamento indentador-microscópio. Por fim, o *software* faz automaticamente a correção das coordenadas X e Y que definem a posição do indentador em relação à lente objetiva.

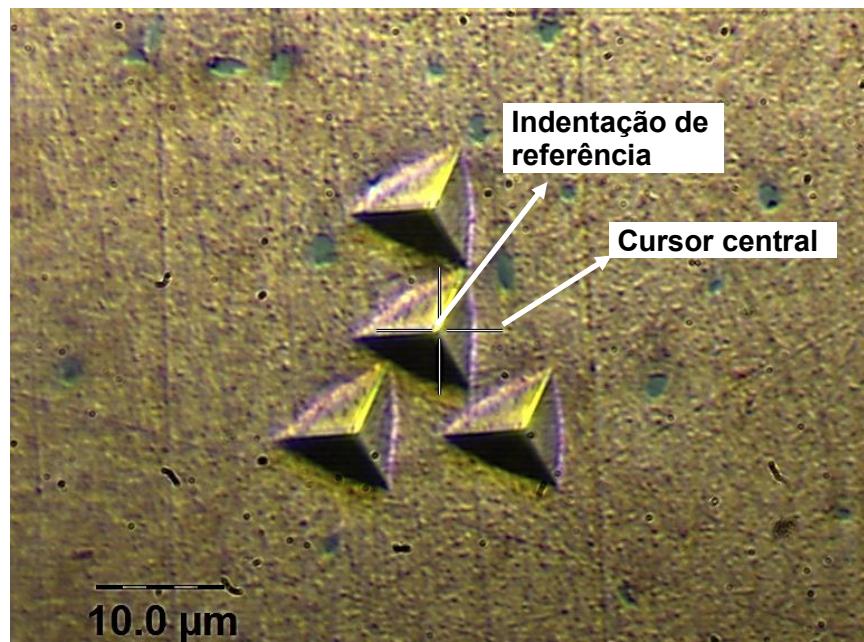


Figura 3.2 – Ajuste da distância indentador-microscópio.

A Figura 3.2 mostra quatro indentações executadas, sendo uma indentação de referência e três indentações auxiliares. Estas últimas têm a função de aumentar a área da região testada, visando facilitar a procura da indentação de referência. Para reduzir o erro de posicionamento e garantir um ajuste com maior exatidão da distância indentador-microscópio, este procedimento foi executado antes de cada ensaio experimental. Ademais, a realização de indentações em uma amostra de cobre promove a limpeza do indentador.

Os resultados decorrentes do ajuste da distância indentador-microscópio são apresentados no APÊNDICE B.

3.1.2. Calibração do indentador Berkovich B-Y 00

A calibração do indentador consistiu em medir indiretamente a área projetada A_p por meio do valor do módulo de elasticidade plano (E^*) de um padrão de sílica fundida. O certificado de calibração do padrão de sílica (ANEXO B) declara um E^* de $75,3 \pm 0,3$ GPa (valor convencional). Para cada profundidade de contato (h_c) foi calculada uma área projetada de forma que o valor medido de E^* fosse igual ao valor declarado no certificado de calibração. Por fim, foi traçada a curva de calibração do indentador por meio da relação $A_p = f(h_c)$.

A calibração do indentador Berkovich B-Y 00 foi realizada por meio de uma matriz de indentações contendo 11 linhas e 10 colunas espaçadas de $25 \mu\text{m}$ (Fig. 3.3), totalizando 110 indentações. A força utilizada na primeira indentação foi de 0,1 mN e esta foi incrementada a cada 5 indentações até que fosse atingida a força máxima de 100 mN. Esta é a máxima força que pode ser aplicada no padrão de sílica fundida. Tal procedimento está descrito no manual do usuário do NHT² (User Manual – Nanoindentation Tester NHT² From Indentation Software version 6.0.x to 6.2.x).

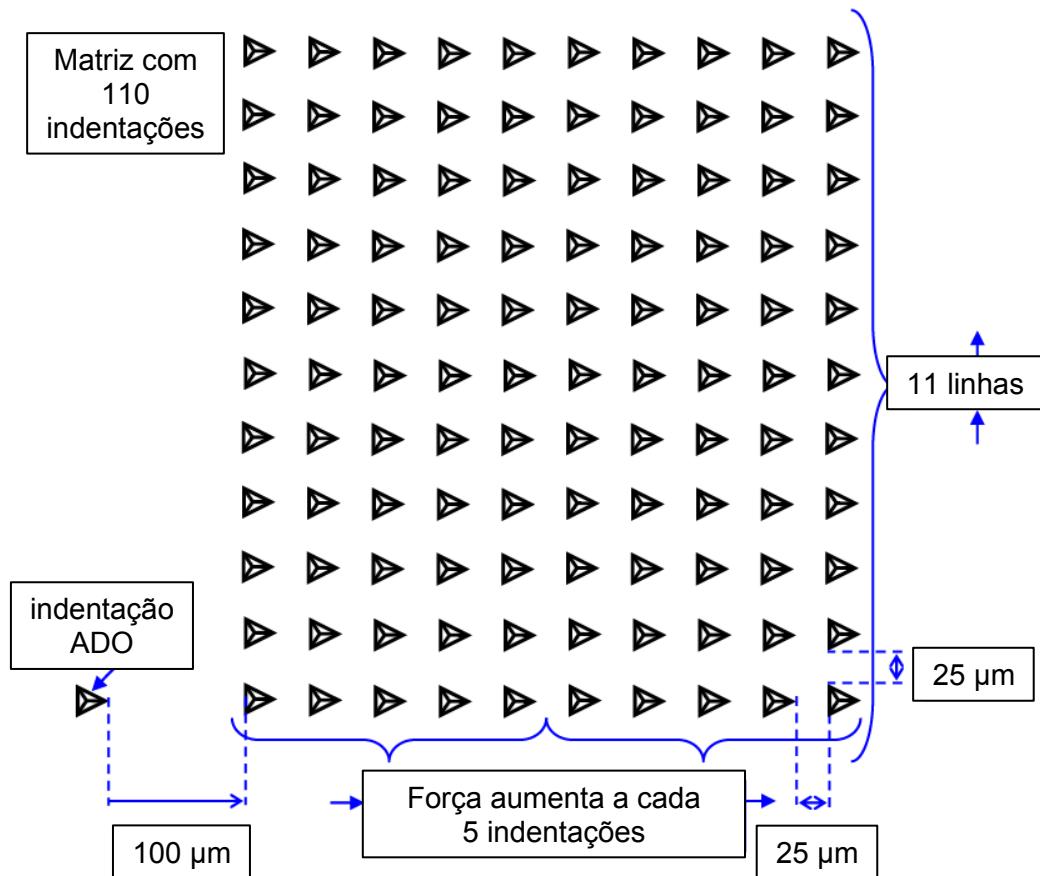


Figura 3.3 – Matriz de indentações de calibração do indentador Berkovich B-Y 00.

A indentação ADO (*adjust depth offset*) foi a primeira indentação realizada. Esta tem a função de fornecer a primeira leitura da distância entre a amostra e o indentador, possibilitando estabelecer uma referência para definir uma distância de aproximação no valor de 2000 nm para indentações com força máxima igual ou inferior a 10 mN e de 3000 nm para as demais indentações. A ADO foi executada com uma força de 25 mN.

A velocidade de aproximação foi de 1000 nm/minuto para indentações com força máxima igual ou inferior a 10 mN e de 2000 nm/min para as demais indentações. A velocidade de retração foi de 2000 nm/minuto, a rigidez de contato foi de 500 $\mu\text{N}/\mu\text{m}$, a taxa de aquisição dos sinais de força e profundidade de penetração foi de 10 Hz.

Por fim, outras cinco indentações foram realizadas para verificar a exatidão da calibração do indentador. Os parâmetros de ensaio foram: força máxima aplicada de 80 mN, distância de aproximação de 3000 nm, velocidade de aproximação de 2000 nm/minuto, velocidade de retração de 2000 nm/minuto, rigidez de contato de 500 $\mu\text{N}/\mu\text{m}$ e taxa de aquisição de 10 Hz.

De acordo com o fabricante, o sistema de medição pode ser considerado aprovado se o resultado da medição apresentar um erro sistemático na faixa de ± 4 GPa em relação ao valor do módulo de elasticidade (E^*) nominal do padrão. Caso contrário, uma nova calibração é necessária.

Os resultados decorrentes da calibração do indentador são apresentados no APÊNDICE C.

3.2. Planejamento experimental dos ensaios preliminares de nanoindentação (sem permeação de hidrogênio)

Os ensaios preliminares foram divididos em duas etapas. A primeira foi realizada no aço AISI 4140 e a segunda na liga de níquel UNS N07718. A escolha destes materiais baseou-se no trabalho de Martiniano (2016) que realizou ensaios de carregamento progressivo em amostras de AISI 4140 40 HRC e Souza (2018). Estes autores concluíram que este material é suscetível à fragilização por hidrogênio sob potencial catódico (-1,2 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) em eletrólito de NaCl 3,5 %. Por sua vez, a escolha do UNS N07718 foi motivada pelos trabalhos de Souza (2018), que realizou ensaios de carregamento progressivo em amostras de UNS N07718 e Stenerud *et al.* (2017). Stenerud *et al.* (2017) realizaram ensaios de nanoindentação em amostras submersas em um eletrólito que consistia em uma mistura 2:1 de glicerol e H_3PO_4 com aplicação de potenciais catódicos entre -1,2 e -1,7 $\text{V}_{\text{Hg}/\text{HgSO}_4}$. Neste trabalho foi mostrado

que, nas condições mencionadas, ensaios com altas taxas de carregamento são capazes de evidenciar o efeito do hidrogênio no UNS N07718.

A Figura 3.4 mostra o módulo NHT² utilizando indentadores longos e a célula eletrolítica de Teflon utilizada nos ensaios preliminares.

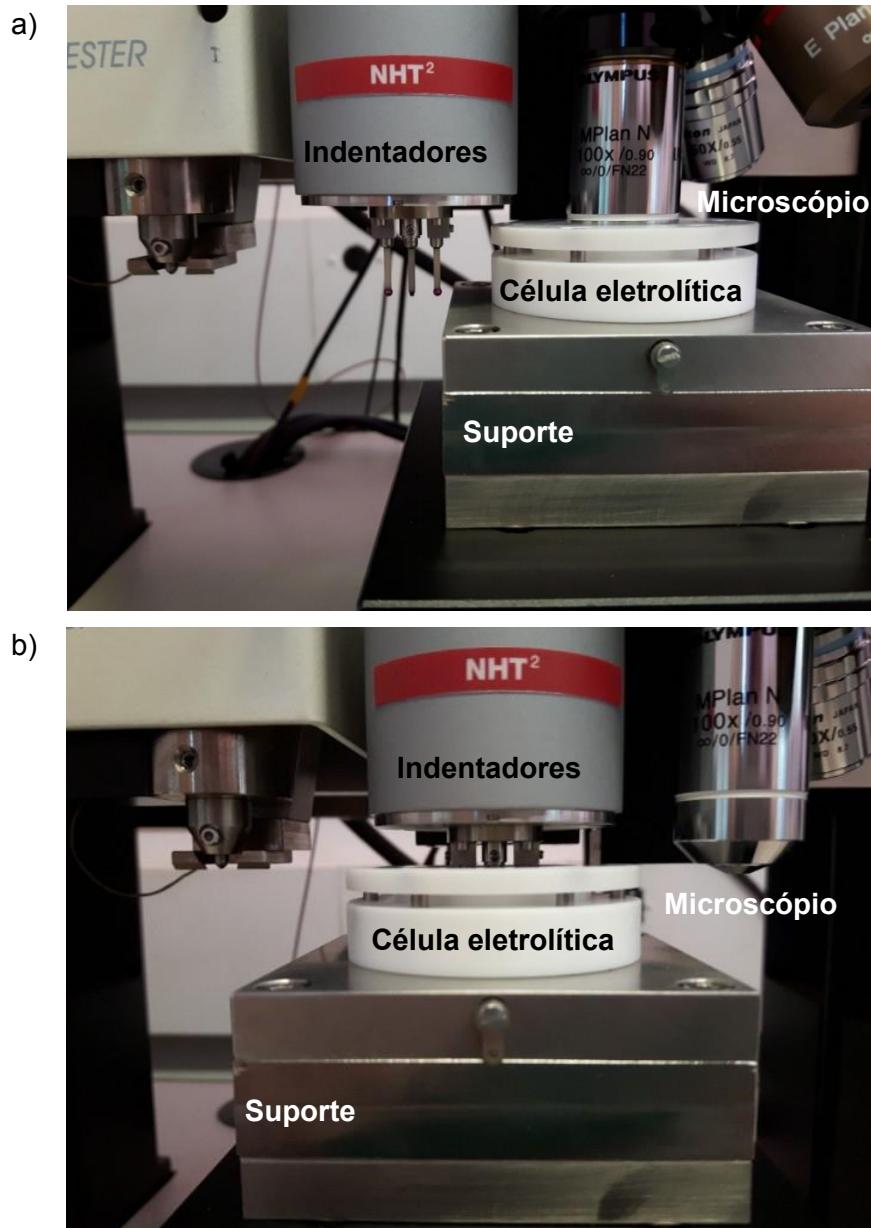


Figura 3.4 – a) NHT² em posição de visualização e b) NHT² em posição de indentação.

Para a amostra do aço AISI 4140, os ensaios preliminares foram executados de acordo com o planejamento fatorial completo (2^2), cuja matriz é apresentada na Tab. 3.1. Este planejamento visou investigar o efeito de dois fatores (força máxima e ciclos de carregamento)

nos valores de nanodureza, módulo de elasticidade e profundidade de penetração. De acordo com a matriz de planejamento, ambos os fatores investigados foram avaliados em dois níveis. Desta forma, os ensaios preliminares na amostra de AISI 4140 permitiram avaliar a possibilidade da realização de indentações de longa duração e com ciclos de carregamento. Além disso, a utilização de ciclos de carregamento se mostra como uma alternativa promissora para a avaliação da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio e será empregada nos ensaios em meio assistido.

Tabela 3.1 – Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 para os ensaios preliminares no aço AISI 4140.

Condição	Força máxima	Ciclos de carregamento	Indentações
1	-1 (3 mN)	-1 (Sem ciclos)	5
2	-1 (3 mN)	1 (Com ciclos)	5
3	1 (30 mN)	-1 (Sem ciclos)	5
4	1 (30 mN)	1 (Com ciclos)	5

Em todas as condições investigadas, os tempos de carregamento e de descarregamento foram de 30 segundos, com taxa de carregamento de 6 mN/min e 60 mN/min para as forças máximas de 3 mN e 30 mN, respectivamente. Para as indentações sem ciclos, após o carregamento, a força foi mantida constante por 80 segundos, em seguida foi realizado o descarregamento. Para as indentações com ciclos de carregamento, após atingir a força máxima foi realizado um descarregamento até 1/3 do valor máximo de força (1 mN e 10 mN para as forças máximas de 3 mN e 30 mN, respectivamente), em seguida, o carregamento foi executado novamente. Este ciclo de carregamento e descarregamento foi repetido duas vezes e, por fim, a força foi reduzida até 0 mN. Esta configuração permitiu que todas as indentações tivessem a mesma duração (140 segundos) como mostra a Fig. 3.5. Em todos os casos, a taxa de aquisição foi de 10 Hz.

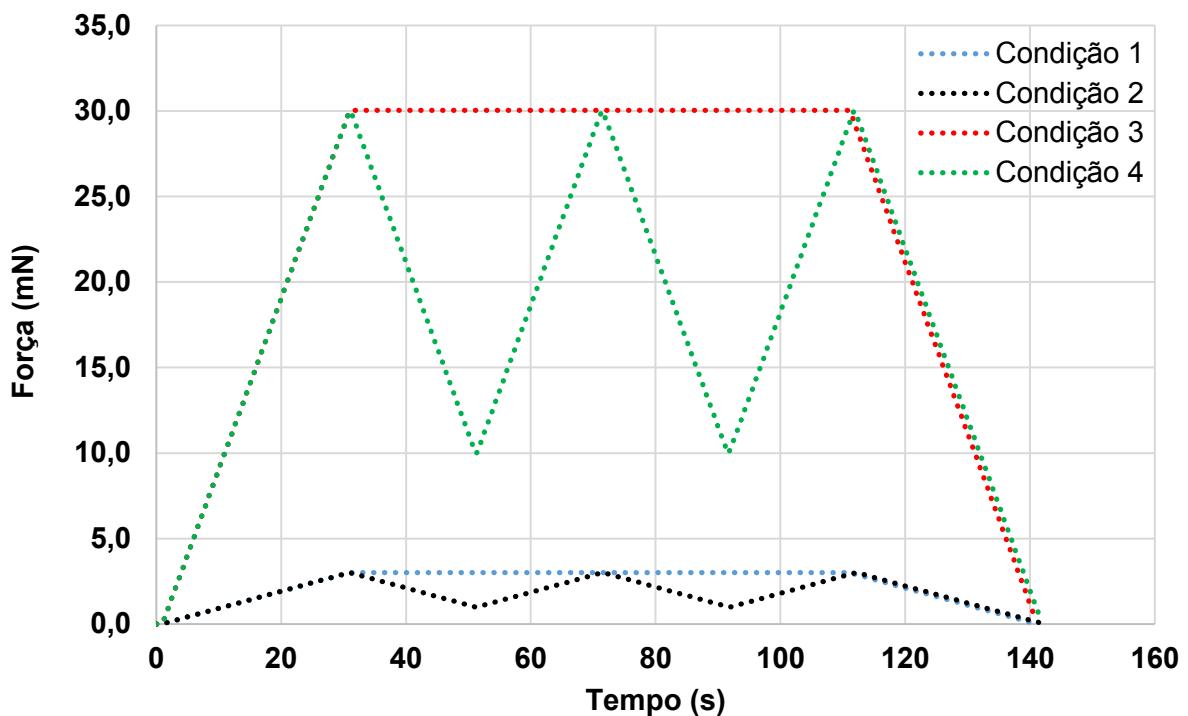


Figura 3.5 – Perfis de carregamento utilizados no ensaio preliminar no AISI 4140.

Para o UNS N07718, os ensaios preliminares foram executados com o objetivo de investigar a possibilidade da realização de indentações de curta duração e com altas velocidades de carregamento (Fig. 3.6).

A aplicação de força se iniciou com uma velocidade de carregamento de 480 mN/min até a força máxima de 3 mN. A partir deste momento, a força foi mantida constante por 2,0 segundos e em seguida passou a decrescer a uma velocidade de 480 mN/min até 48 mN (10 % da força máxima) com uma pausa de força de 1 segundo. Para a finalização da indentação foi adotada uma velocidade de descarregamento de 48 mN/min (10 % da taxa de carregamento). Este procedimento reduziu a velocidade de descarregamento na etapa final da indentação, propiciando a correta detecção do fim do contato entre o indentador e a amostra. Esta prática foi adotada por Barnoush e Vehoff (2008) e Stenerud *et al.* (2017), sendo chamada de *drift correction*.

Para as indentações com taxa de carregamento de 480 mN/min, a força máxima é alcançada em apenas 0,375 segundos. Assim sendo, a taxa de aquisição foi aumentada de 10 Hz para 400 Hz (maior taxa disponível no NHT²).

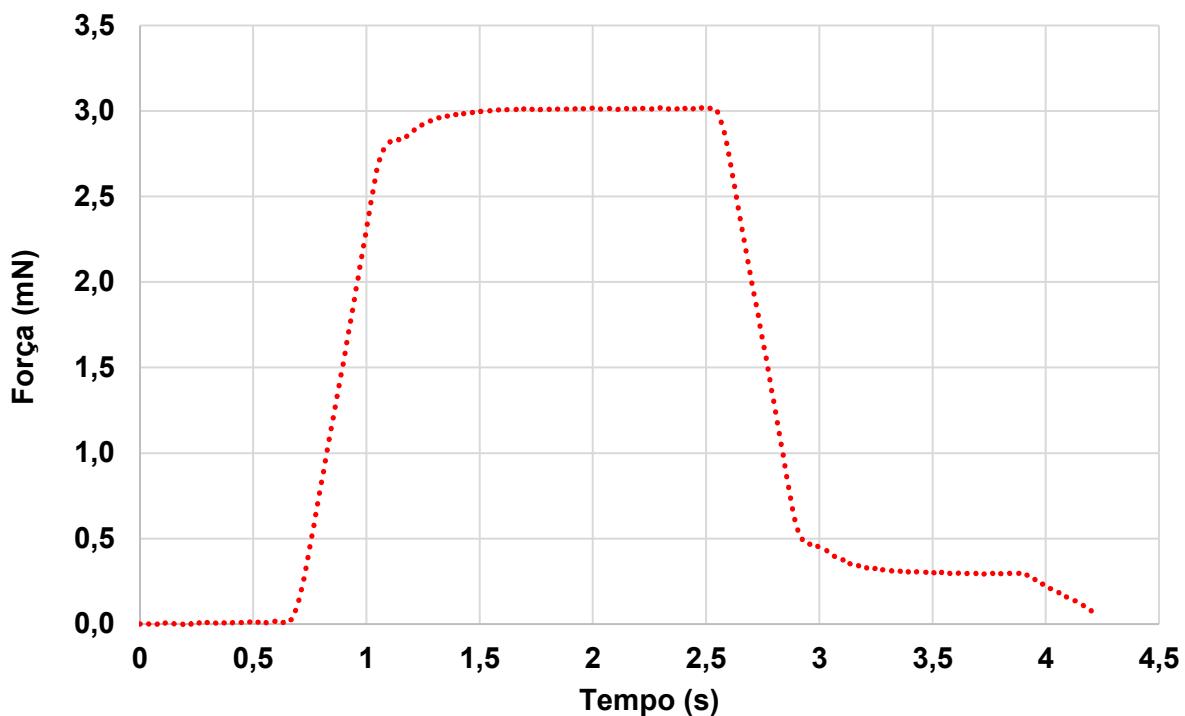


Figura 3.6 – Perfil de carregamento das indentações de curta duração com *drift correction*.

A distância mínima entre indentações foi de 10 μm e 30 μm para indentações com forças máximas de 3 mN e 30 mN, respectivamente.

Os resultados dos ensaios preliminares são apresentados no APÊNDICE D.

3.3. Planejamento experimental dos ensaios de nanoindentação com permeação *in situ* de hidrogênio

Como pode ser visto na Fig. 3.4, devido ao espaço reduzido entre a célula eletrolítica e o módulo NHT², há limitações para o acoplamento de acessórios como contra eletrodos e eletrodos de referência. Embora existam eletrodos miniaturizados disponíveis no mercado, nenhum destes possuía a geometria e dimensões adequadas para a execução dos ensaios de nanoindentação em meio assistido. Assim sendo, para os ensaios com permeação de hidrogênio, um eletrodo de referência de Ag/AgCl miniaturizado (Fig. 3.7) foi fabricado utilizando um fio de prata 99 % de pureza, uma ponteira de pipeta e um separador de bateria. Para a fabricação do mesmo, o fio de prata foi colocado sob potencial anódico de + 0,3 V_{Ag/AgCl} em uma solução de HCl 0,1 molar por duas horas. Esta configuração promoveu a formação de uma camada de AgCl na superfície do fio.

Com o objetivo de acoplar o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina à célula eletrolítica do NHT², foi projetado e fabricado, via impressão 3D de acrilonitrila butadieno estireno (ABS), um suporte para eletrodos (Fig. 3.8). O suporte foi projetado de forma a permitir que um fio de platina com diâmetro de 0,5 mm fosse enrolado ao redor do suporte e que o eletrodo de referência fosse fixado de forma a garantir a maior distância possível entre o eletrodo de referência e o indentador. Devido à baixa visibilidade no interior da célula durante a realização dos ensaios, manter a maior distância possível entre o indentador e os eletrodos é importante para reduzir o risco de colisão.



Figura 3.7 – Eletrodo de referência fabricado

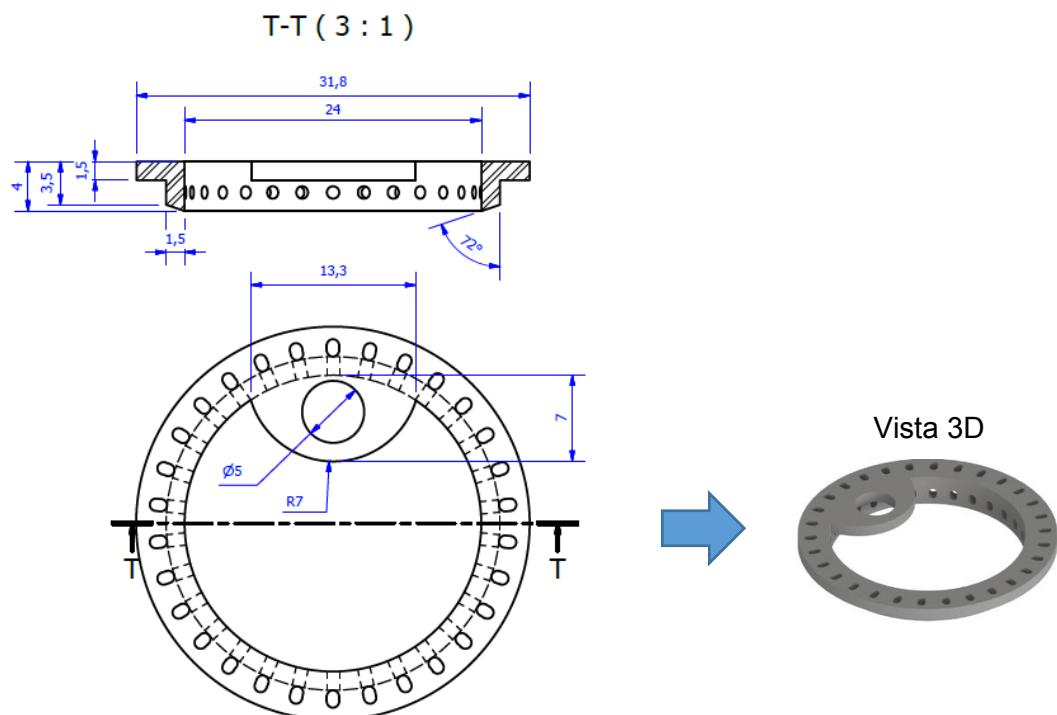


Figura 3.8 – Suporte para fixação dos eletrodos.

Para a permeação de hidrogênio foi aplicado um potencial catódico de -1,2 V_{Ag/AgCl} (cronoamperometria) na amostra imersa em uma solução aquosa de NaCl a 3,5 % em uma configuração de três eletrodos (Fig. 3.9).

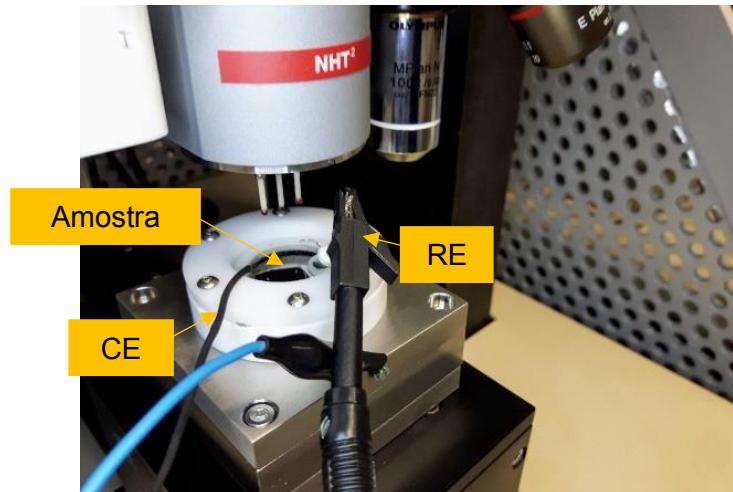


Figura 3.9 – Amostra submersa em solução aquosa de 3,5 % NaCl em uma configuração de três eletrodos.

Devido à intensa formação de bolhas de H₂ sobre a amostra e a consequente deposição destas no eletrodo de referência de Ag/AgCl, aliada à limitação de espaço da célula eletrolítica, optou-se por não manter o eletrodo de referência no interior da célula durante a execução das indentações.

Inicialmente, o eletrodo de referência foi inserido e o potencial foi ajustado para -1,2 V_{Ag/AgCl}. Em seguida, o eletrodo foi removido e a diferença de potencial elétrico (ddp) entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo foi mantida constante. Este potencial foi monitorado reinserindo o eletrodo de Ag/AgCl no início e no fim de cada condição de ensaio permitindo, se necessária, a correção do potencial. Vale ressaltar que não foram detectadas variações desde potencial ao longo dos ensaios e assim não houve necessidade de correção. Entretanto, este método permite alterações no valor da corrente elétrica que está diretamente relacionada ao fluxo de hidrogênio. Estas alterações no valor da corrente elétrica podem ser acentuadas devido às alterações de pH, concentração de íons Cl⁻ e de oxigênio no pequeno volume de eletrólito (2 ml) no interior da célula. A combinação desses fatores pode gerar um intenso borbulhamento de hidrogênio, que, por sua vez, causa a agitação do eletrólito, dificultando a execução das indentações.

Para superar as dificuldades experimentais e possíveis erros de aplicação de potencial, foi desenvolvida uma célula eletrolítica (Fig. 3.10) com instalação mais rápida e simples do que a célula anterior. Além disso, optou-se por fazer a permeação de hidrogênio

sob corrente constante, eliminando a necessidade de um eletrodo de referência, limitando a formação de bolhas devido à imposição da corrente elétrica. A partir da seção 3.3.4 (Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos aços AISI 4137M e 4130M em diferentes velocidades de carregamento), a permeação de hidrogênio foi realizada sob controle de corrente (cronopotenciometria). Esta alteração possibilitou a execução de ensaios de maior duração e, consequentemente, um maior número de indentações por condição.

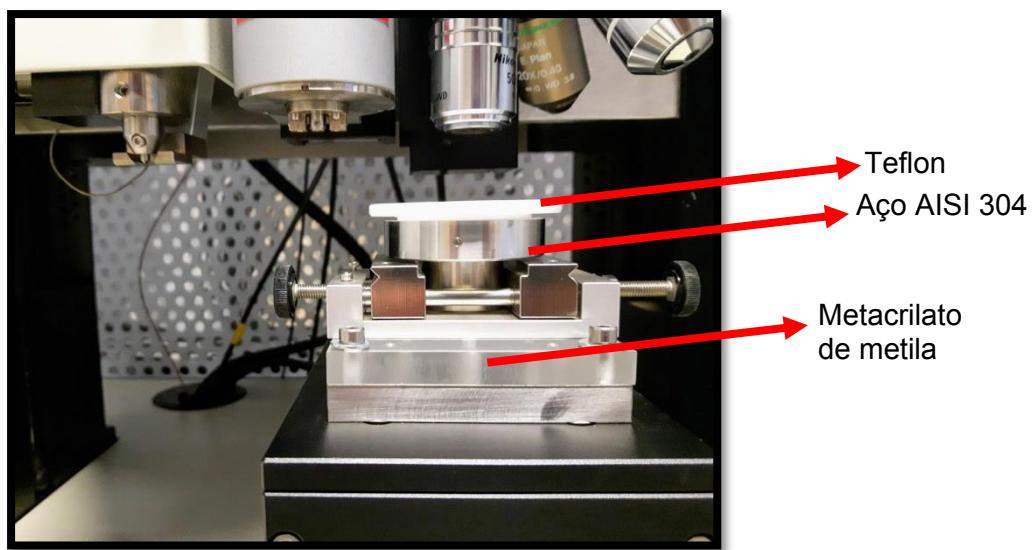


Figura 3.10 – Nova célula eletrolítica desenvolvida para o NHT².

As nanoindentações sem a permeação de hidrogênio foram realizadas antes da inserção do eletrólito. Posteriormente, o eletrólito foi inserido e a permeação de hidrogênio na amostra foi iniciada, uma hora antes do início das nanoindentações em meio aquoso.

Os mapas de indentação foram gerados de forma a evitar a confusão dos efeitos do hidrogênio e da taxa de carregamento nos parâmetros avaliados com as variações naturais das propriedades nanomecânicas do material na superfície da amostra. Desta forma, a localização de cada indentação ao ar foi distribuída aleatoriamente na região testada. Posteriormente, foi realizada uma indentação com permeação de hidrogênio nas proximidades de cada uma das indentações ao ar.

De acordo com Barnoush e Vehoff (2010), existem preocupações adicionais que surgem ao fazer indentações em um ambiente líquido devido às forças capilares e de flutuabilidade que atuam na ponta do indentador. Esses autores também descreveram uma maneira de evitar esse problema: para essa finalidade, inicialmente a superfície foi indentada com a máxima força de contato do ensaio. A ponta é então afastada alguns nanômetros da

superfície e as forças sobre a ponta se equilibram, enquanto o indentador repousa acima da superfície. Após este procedimento, a superfície pode ser indentada normalmente.

De cada ensaio foram calculados os parâmetros (variáveis de saída) dureza Berkovich (HIT), módulo de elasticidade plano (E^*), profundidade máxima de penetração (hm), trabalho elástico (W_{elast}) e trabalho plástico (W_{plast}), bem como as curvas de força por tempo, profundidade de penetração por tempo e força por profundidade de penetração. Os resultados foram analisados mediante estatística não paramétrica por meio do teste U de Mann Whitney. Este teste permite comparar duas amostras independentes e foi aplicado para identificar se os valores das variáveis de saída obtidos com e sem permeação de hidrogênio apresentavam diferença estatisticamente significativa entre as médias.

3.3.1. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço AISI 4140 em diferentes velocidades de carregamento

As indentações deste ensaio foram realizadas em uma amostra de AISI 4140 seguindo o planejamento fatorial completo (2^2). Ambos os fatores investigados foram avaliados em dois níveis, como mostra a Tab. 3.2. De acordo com a matriz de planejamento, as indentações foram executadas em quatro condições. 11 réplicas foram realizadas para cada condição, totalizando 48 indentações.

Tabela 3.2 – Planejamento experimental das indentações na amostra de AISI 4140.

Condição	Proteção catódica	Velocidade de carregamento	Indentações
1	-1(ar)	-1 (5 mN/min)	12
2	-1 (ar)	1 (15 mN/min)	12
3	1(-1,2 V)	-1 (5 mN/min)	12
4	1(-1,2 V)	1 (15 mN/min)	12

O perfil de carregamento das indentações realizadas nas condições 1 e 3 consistiu em aplicação de força à taxa de 5 mN/min. Para as condições 2 e 4, a velocidade adotada foi de 15 mN/min. Em ambos os casos, a força máxima foi de 2,5 mN, mantida constante por 10 s (Fig. 3.11).

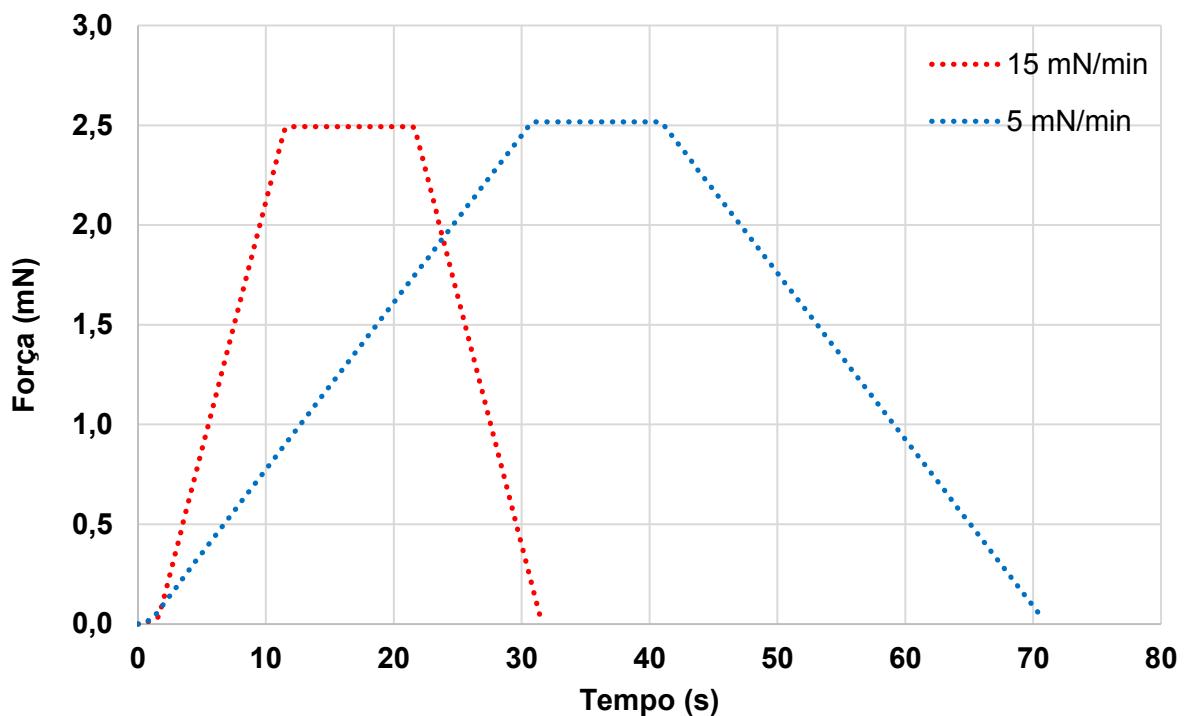


Figura 3.11 – Perfis de carregamento para 5 mN/min e 15 mN/min com força máxima de 2,5 mN.

3.3.2. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718 em alta velocidade de carregamento

Para investigar o efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do UNS N07718, foram realizadas 40 nanoindentações, como mostra a matriz de planejamento da Tab. 3.3. Além disso, este ensaio teve o objetivo de avaliar o uso de indentações de alta velocidade (480 mN/min) para verificação das alterações nas propriedades nanomecânicas devido à presença de hidrogênio.

Tabela 3.3 – Planejamento experimental das indentações na amostra de UNS N07718.

Condição	Potencial	Velocidade de carregamento	Indentações
1	-1 (ar)	-1 (15 mN/min)	10
2	-1 (ar)	1 (480 mN/min)	10
3	1 (-1,2 V)	-1 (15 mN/min)	10
4	1 (-1,2 V)	1 (480 mN/min)	10

O perfil de carregamento utilizando nas condições 2 e 4 pode ser visto na Fig. 3.12. O perfil de carregamento das condições 1 e 3 pode ser visto na Fig. 3.11.

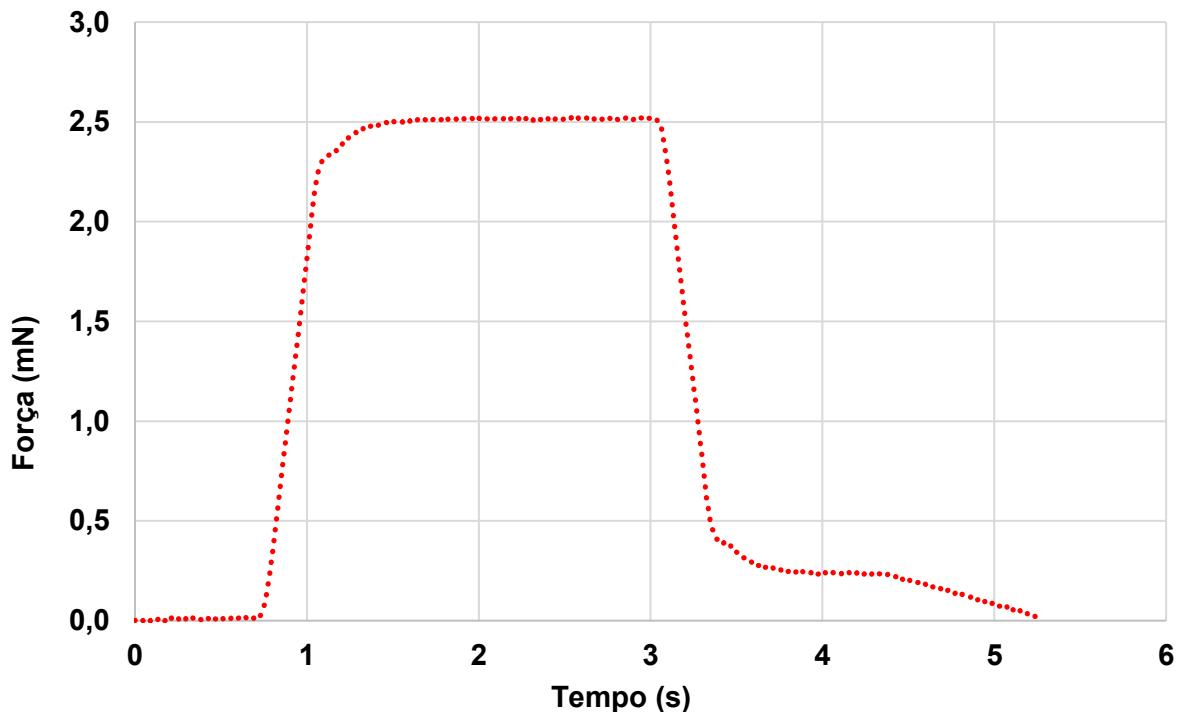


Figura 3.12 – Perfil de carregamento para 480 mN/min com força máxima de 2,5 mN.

3.3.3. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718 em um grão na direção [111]

O efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga UNS N07718 foi avaliado neste ensaio em uma direção cristalográfica específica. Para tanto, a direção cristalográfica dos grãos da amostra de UNS N07718 foi obtida utilizando a técnica de EBSD (difração de elétrons retroespelhados). Para tanto, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV/FEG – Field Emission Gun) da marca Zeiss, modelo Supra 40, equipado com o sistema de EBSD QUANTAX EBSD 400a com detector e-Flash FS do fabricante Bruker.

Os dados da EBSD foram analisados e representados na forma de mapas de figura de polo inverso na direção Z (IPFZ). Desta forma, foi selecionado um grão na direção [111] para a execução das indentações. Uma grade de macroindentações foi utilizada para encontrar os grãos desejados no microscópio do nanoindentador. Nesta etapa foram realizadas 30 nanoindentações como mostra a matriz de planejamento da Tab. 3.4.

Tabela 3.4 – Planejamento experimental das indentações na amostra de UNS N07718 na direção [111].

Condição	Potencial	Velocidade de carregamento	Indentações
1	-1 (ar)	5 mN/min	15
3	1 (-1,2 V)	5 mN/min	15

3.3.4. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos aços AISI 4137M e 4130M em diferentes velocidades de carregamento

Este ensaio foi dedicado à avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos aços AISI 4137M e AISI 4130M, obtidas via nanoindentação instrumentada em meio assistido em diferentes velocidades de carregamento. Para tanto, foram realizadas 100 nanoindentações em cada um dos aços, como mostra a matriz de planejamento da Tab. 3.5. Visando obter uma maior amostragem devido à elevada variabilidade experimental observada nos ensaios anteriores, o número de indentações foi aumentado para 25 indentações por condição.

Tabela 3.5 – Planejamento do ensaio nas amostras de AISI 4137M e AISI 4130M.

Condição	Permeação de H	Velocidade de carregamento	Indentações
1	ar	5 mN/min	25
2	ar	15 mN/min	25
3	-0,5 mA/cm ²	5 mN/min	25
4	-0,5 mA/cm ²	15 mN/min	25

3.3.5. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço 4130M utilizando indentações do tipo CMC

Neste ensaio foram realizadas 64 nanoindentações de longa duração no aço AISI 4130M com o objetivo de avaliar o efeito do hidrogênio em suas propriedades nanomecânicas obtidas via nanoindentação instrumentada. Para tanto foram utilizadas indentações do tipo CMC (*Continuous Multi Cycle*) e diferentes densidades corrente de permeação. A matriz de planejamento utilizada é mostrada na Tab. 3.6. O perfil de carregamento das indentações do tipo CMC pode ser visto na Fig. 3.13.

Tabela 3.6 – Planejamento experimental das indentações na amostra de AISI 4130M utilizando o perfil CMC.

Condição	Permeação de H	Velocidade de carregamento	Indentações
1	ar	CMC	16
2	-0,5 mA/cm ²	CMC	16
3	ar	CMC	16
4	-1 mA/cm ²	CMC	16

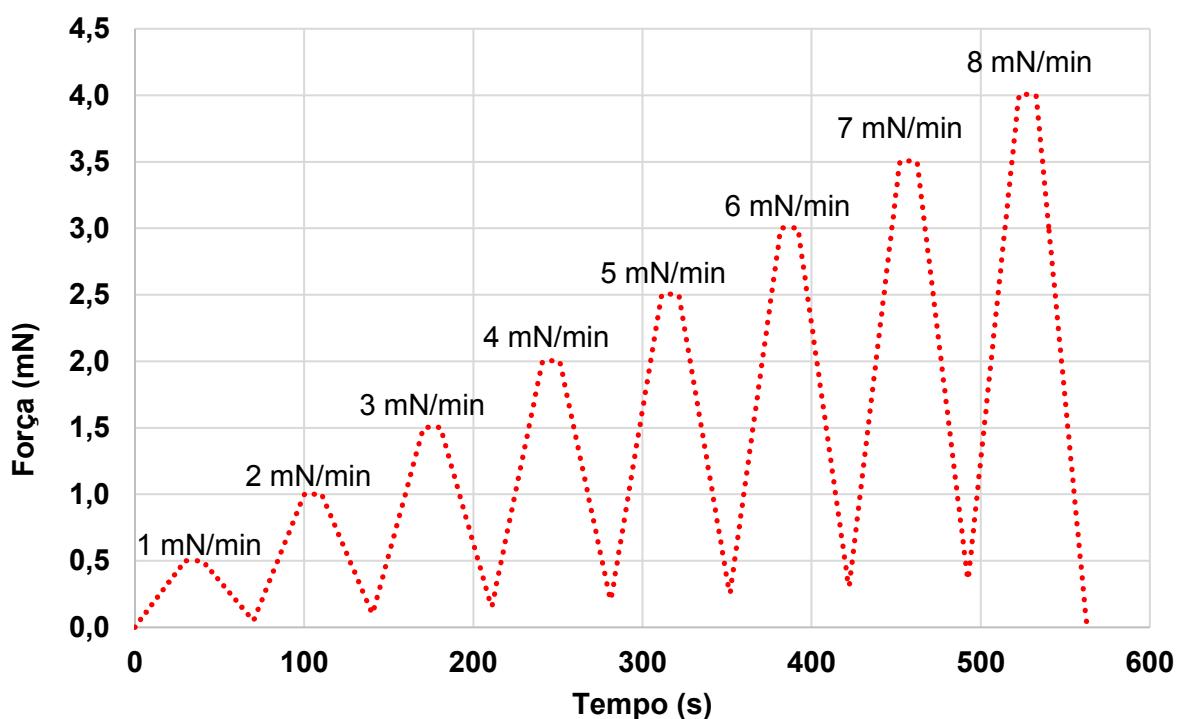


Figura 3.13 – Perfil de carregamento para indentações do tipo CMC.

3.3.6. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos grãos com maior e menor fator de Schmid na liga de níquel UNS N07718

Este ensaio teve como objetivos: avaliar o efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga UNS N07718 nas direções cristalográficas onde se espera que ocorra a maior e a menor deformação plástica e identificar a interação estes efeitos e diferentes velocidades de carregamentos.

A direção cristalográfica dos grãos da amostra de UNS N07718 foi obtida utilizando técnica de EBSD (difração de elétrons retroespelhados). Os dados da EBSD foram analisados e representados na forma de mapas de figura de polo inverso na direção Z (IPFZ). Considerando o plano de escorregamento {111} e a direção de escorregamento <110>, foi

calculado o fator Schmid e foram identificados os grãos mais macios e/ou duros da região analisada. Desta forma, grãos da direção e de tamanho desejados foram escolhidos a partir desses mapas. Uma grade de macroindentações foi utilizada para encontrar os grãos desejados no microscópio do nanoindentador. Foram realizadas 200 nanoindentações, como mostra a matriz de planejamento da Tab. 3.7.

Tabela 3.7 – Planejamento experimental das indentações nos grãos com maior e menor fator de Schmid na amostra de UNS N07718.

Condição	Tipo de grão	Permeação de H	Velocidade de carregamento	Indentações
1	Macio	ar	5 mN/min	25
2	Macio	ar	15 mN/min	25
3	Macio	-1 mA/cm ²	5 mN/min	25
4	Macio	-1 mA/cm ²	15 mN/min	25
5	Duro	ar	5 mN/min	25
6	Duro	ar	15 mN/min	25
7	Duro	-1 mA/cm ²	5 mN/min	25
8	Duro	-1 mA/cm ²	15 mN/min	25

3.3.7. Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel monocristalina CMSX-4 em diferentes velocidades de carregamento

Este ensaio teve como enfoque a avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga CMSX-4 em diferentes perfis de carregamentos. A liga CMSX-4 foi selecionada por ser um monocristal e, consequentemente, eliminando a variável “direção cristalográfica”, observada na seção 3.3.6 (Avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos grãos com maior e menor fator de Schmid na liga de níquel UNS N07718).

Foram realizadas 132 nanoindentações no monocristal de CMSX-4 como mostra a matriz de planejamento da Tab. 3.8.

Tabela 3.8 – Planejamento experimental das indentações na amostra de CMSX-4.

Condição	Permeação de H	Velocidade de carregamento	Indentações
1	ar	5 mN/min	25
2	ar	15 mN/min	25
3	ar	CMC	16
4	-1 mA/cm ²	5 mN/min	25
5	-1 mA/cm ²	15 mN/min	25
6	-1 mA/cm ²	CMC	16

Antes da execução das indentações, a técnica de EBSD foi utilizada para verificar a existência de regiões com direções cristalográficas diferentes da direção predominante. Essas regiões com direções diferentes não foram indentadas.

3.3.8. Adaptação da técnica ISL para avaliação do efeito do hidrogênio utilizando nanoindentação instrumentada

A técnica ISL (*incremental step loading*) proposta por Raymond (2002) e regulamentada pela norma ASTM F1624 (ASTM, 2018) foi adaptada para realizar ensaios de nanoindentação instrumentada em meio assistido. Desta forma, foi proposto um perfil de carregamento com oito patamares com um aumento incremental de 0,5 mN até a força máxima de 4,0 mN (Fig. 3.14). A cada patamar, um tempo de espera de 45 segundos sob controle de deslocamento foi introduzido. Em seguida, o descarregamento foi iniciado a uma taxa de 6 mN/min até 20 % da força máxima do patamar, seguida de uma recuperação rápida de 2 s até a força máxima do patamar anterior. Quando essa força era atingida, iniciava-se o carregamento com 6 mN/min até a força máxima do patamar atual. Em síntese, o perfil de carregamento consistiu em uma combinação das técnicas ISL e da indentação CMC (*Continuous Multi Cycle*), este perfil foi denominado de N-ISL.

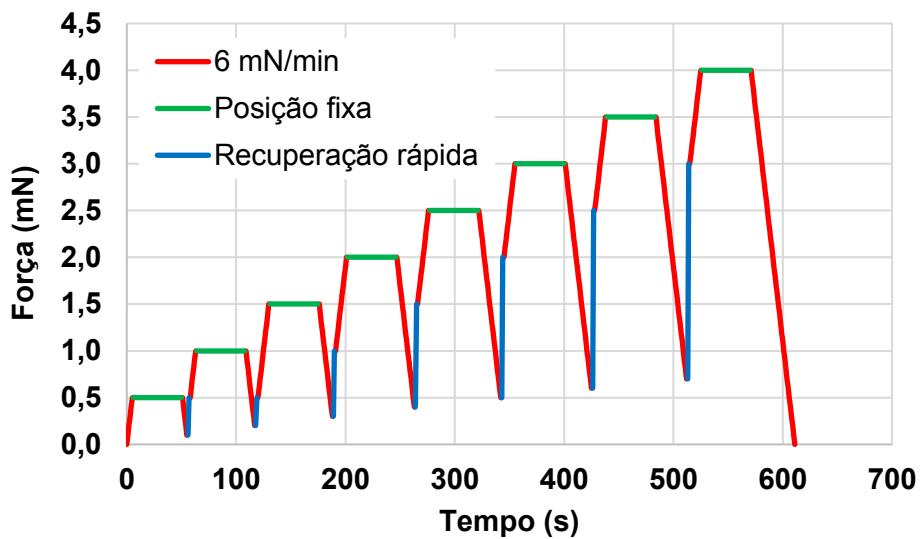


Figura 3.14 – Perfil de carregamento utilizado nas condições 2 e 4.

Neste ensaio foram realizadas 82 nanoindentações de longa duração no monocrystal de CMSX-4, como mostra a matriz de planejamento da Tab. 3.9. Após execução das indentações, a técnica de EBSD foi utilizada para verificar a existência de regiões com direções cristalográficas diferentes da direção predominante. As indentações que incidiram sobre essas regiões foram desconsideradas.

Para as condições 2 e 4, o perfil de carregamento consistiu em uma combinação das técnicas ISL, apresentada na norma ASTM F1624 (ASTM, 2018) e da indentação CMC (*Continuous Multi Cycle*).

Tabela 3.9 – Planejamento experimental das indentações na amostra de CMSX-4 utilizando o perfil N-ISL.

Condição	Permeação de H	Velocidade de carregamento	Indentações
1	ar	5 mN/min	25
2	ar	N-ISL	16
3	-1 mA/cm ²	5 mN/min	25
4	-1 mA/cm ²	N-ISL	16

O mapa de indentação é mostrado na Fig. 3.15. Anteriormente à execução das nanoindentações, uma grade de microindentações (HV0,05) foi realizada para localizar a região testada na microscopia eletrônica de varredura de alta resolução usada para realizar a análise EBSD.

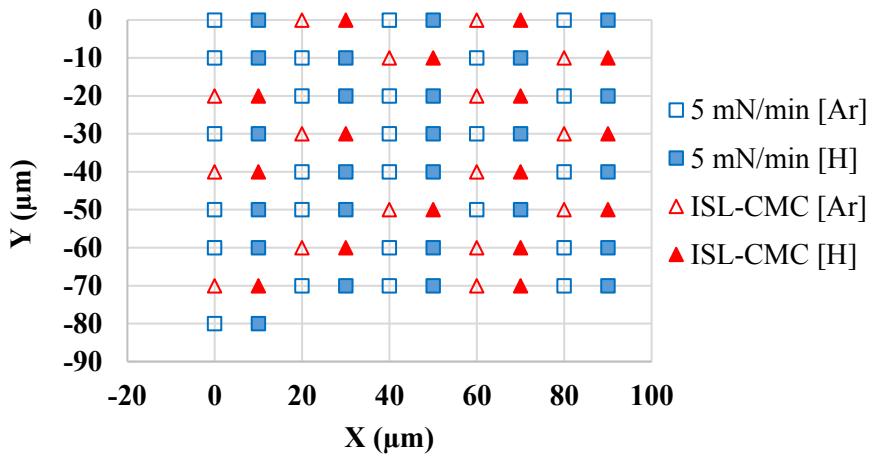


Figura 3.15 – Mapa de indentações realizadas na amostra CMSX-4.

3.4. Fabricação das amostras

Amostras de aço AISI 4140, AISI 4137M, AISI 4130M, UNS N07718 e de CMSX-4 foram fabricadas com 4,1 mm de espessura e com diâmetros que variam de 31 mm a 35 mm. A usinagem do material foi realizada utilizando uma máquina de eletroerosão a fio, modelo FW2U, do fabricante AgieCharmiles. Posteriormente à usinagem, efetuou-se o tratamento térmico de três amostras de AISI 4140 e de UNS N07718 conforme a Tab. 3.10.

Tabela 3.10 – Tratamentos térmicos efetuados nas amostras utilizadas no trabalho.

Material	Têmpera	Revenimento
AISI 4140	860 °C	450 °C
	30 minutos	60 minutos
	Resfriado em óleo	Resfriado ao ar
Solubilização		Envelhecimento
UNS N07718	1010 °C	718 °C (10 horas)
	30 minutos	621 °C (8 horas)
	Resfriado em água	Resfriado ao ar

A análise de composição química de todos os materiais ensaiados foi realizada utilizando o espectrômetro ótico, modelo GDS 500^a, do fabricante LECO. Este equipamento apresenta como parâmetros metrológicos básicos uma faixa nominal de 165 nm a 460 nm e

três resoluções, quais sejam: 0,1 %, 0,01 % e 0,001 % em porcentagem de peso. Os resultados obtidos são apresentados na Tab. 3.11. Para os aços AISI 4147M E 4130M foi realizada uma segunda análise, pelo método de combustão, resultou em uma quantificação dos teores de carbono e enxofre, conforme a Tab. 3.12. Os valores obtidos representam a porcentagem em peso de cada elemento, com uma confiabilidade de 95 % (duas vezes o desvio padrão das medições).

Tabela 3.11 – Composição química dos materiais ensaiados obtida por meio de espectrometria ótica, marca Leco, modelo GDS 500A (% em peso).

Elemento (%)	Material				
	AISI 4140 ¹	AISI 4137M ³	AISI 4130M ³	UNS N07718 ²	CMSX-4
Fe	Balanço	Balanço	Balanço	18,447 ± 0,275	0,043 ± 0,021
C	0,406 ± 0,008	0,378 ± 0,002	0,290 ± 0,002	0,029 ± 0,002	0,049 ± 0,001
S	0,002 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,003 ± 0,001	-	0,011 ± 0,002
Mn	0,791 ± 0,006	0,912 ± 0,011	0,769 ± 0,005	-	-
Si	0,292 ± 0,002	0,268 ± 0,005	0,315 ± 0,003	0,083 ± 0,027	0,027 ± 0,001
Cr	0,838 ± 0,012	1,140 ± 0,000	1,480 ± 0,012	18,263 ± 0,116	6,820 ± 0,026
Cu	-	0,227 ± 0,004	0,216 ± 0,001	-	0,018 ± 0,002
Co	-	-	-	-	9,986 ± 0,150
Ni	-	0,132 ± 0,002	0,126 ± 0,003	Balanço	Balanço
Mo	0,197 ± 0,002	0,321 ± 0,003	0,691 ± 0,004	3,186 ± 0,098	0,674 ± 0,008
V	-	0,005 ± 0,000	0,010 ± 0,000	-	-
P	0,017 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,014 ± 0,001	-	-
Al	-	0,024 ± 0,000	0,038 ± 0,000	0,586 ± 0,040	6,460 ± 0,069
Ti	-	0,003 ± 0,000	0,004 ± 0,001	1,133 ± 0,058	0,928 ± 0,024
Nb	-	-	0,024 ± 0,002	5,340 ± 0,086	-
B	-	0,001 ± 0,000	0,0013 ± 0,000	-	-
W	-	-	-	-	7,569 ± 0,036

¹Martiniano (2016), ²Souza (2018) e ³Melo (2019)

Tabela 3.12 – Análise química de carbono e enxofre por meio do processo de combustão.

Material	C (%)	S (%)
AISI 4137M ³	0,37 ± 0,01	0,009 ± 0,001
AISI 4130M ³	0,30 ± 0,04	0,004 ± 0,001

³Melo (2019)

A Tabela 3.13 exibe as informações relativas ao tratamento térmico e propriedades mecânicas de cada material.

Tabela 3.13 – Inventário de amostras.

N.º	Material	Tratamento	Dureza (HRC)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)
1	AISI 4140 ¹	TT1	40	1035,5	1154,7
2	UNS N07718 ²	TT2	40	1129,5	1322,4
3	AISI 4137M ³	como recebido	33	926,37	1037,30
4	AISI 4130M ³	como recebido	25	775,83	848,42
5	CMSX-4	como recebido	43	-	-

¹Martiniano (2016), ²Souza (2018) e ³Melo (2019)

Foram realizados procedimentos de lixamento utilizando lixas com 220, 550 e 1200 *mesh*, polimento mecânico utilizando panos de polimento com abrasivos de granulometrias de 6 µm, 3 µm e 1 µm e, por fim, polimento com sílica coloidal com granulometria de 40 nm por 10 minutos. Para minimizar a presença de óxidos na superfície da amostra, a última etapa do processo de acabamento superficial foi realizada imediatamente antes da execução da análise de EBSD e dos ensaios de nanoindentação.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, bem como as análises e discussões decorrentes. Esta seção apresenta os resultados de HIT, EIT, Welast e Wplast obtidos para as amostras do aço AISI 4140, AISI 4137M e AISI 4130M e para as amostras fabricadas em superliga de Níquel UNS N07718 e CMSX-4, submetidas à permeação *in situ* de hidrogênio.

4.1. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço AISI 4140 em diferentes taxas de carregamento

A Figura 4.1 exibe as curvas LD médias para indentações realizadas na amostra do aço AISI 4140 com taxas de carregamento de 5 mN/min e 15 mN/min antes e após a permeação *in situ* de hidrogênio. Nesta figura, pode-se observar que o hidrogênio causou alterações nas curvas LD, principalmente para 5 mN/min.

Os valores de HIT, EIT, Welast e Wplast podem ser vistos nas Figs. 4.2 e 4.3. A Figura 4.2 mostra que para a taxa de carregamento de 5 mN/min, a permeação de hidrogênio na amostra teve como consequência um aumento de 15,3 % (valor-p = 0,0147) na nanodureza e uma redução de 13,9 % (valor-p = 0,0147) no módulo de elasticidade. Entretanto, uma vez que não foram observados efeitos do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da amostra para a taxa de carregamento de 15 mN/min, pode-se assumir que há uma interação entre as variáveis hidrogênio e taxa de carregamento. Em outras palavras, nas condições deste ensaio, a avaliação da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio via nanoindentação é influenciada pela seleção adequada das taxas de carregamento.

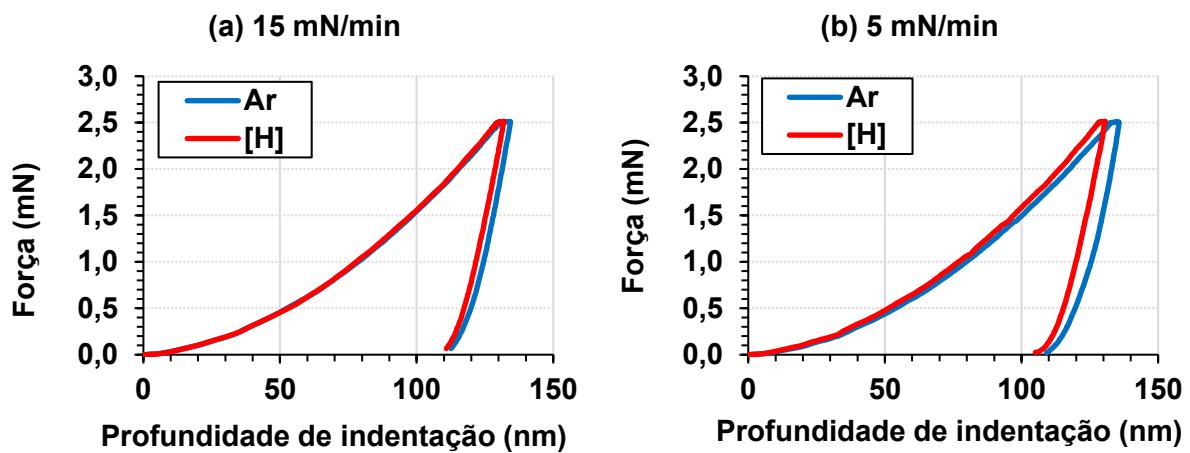


Figura 4.1 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra do aço AISI 4140 para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min.

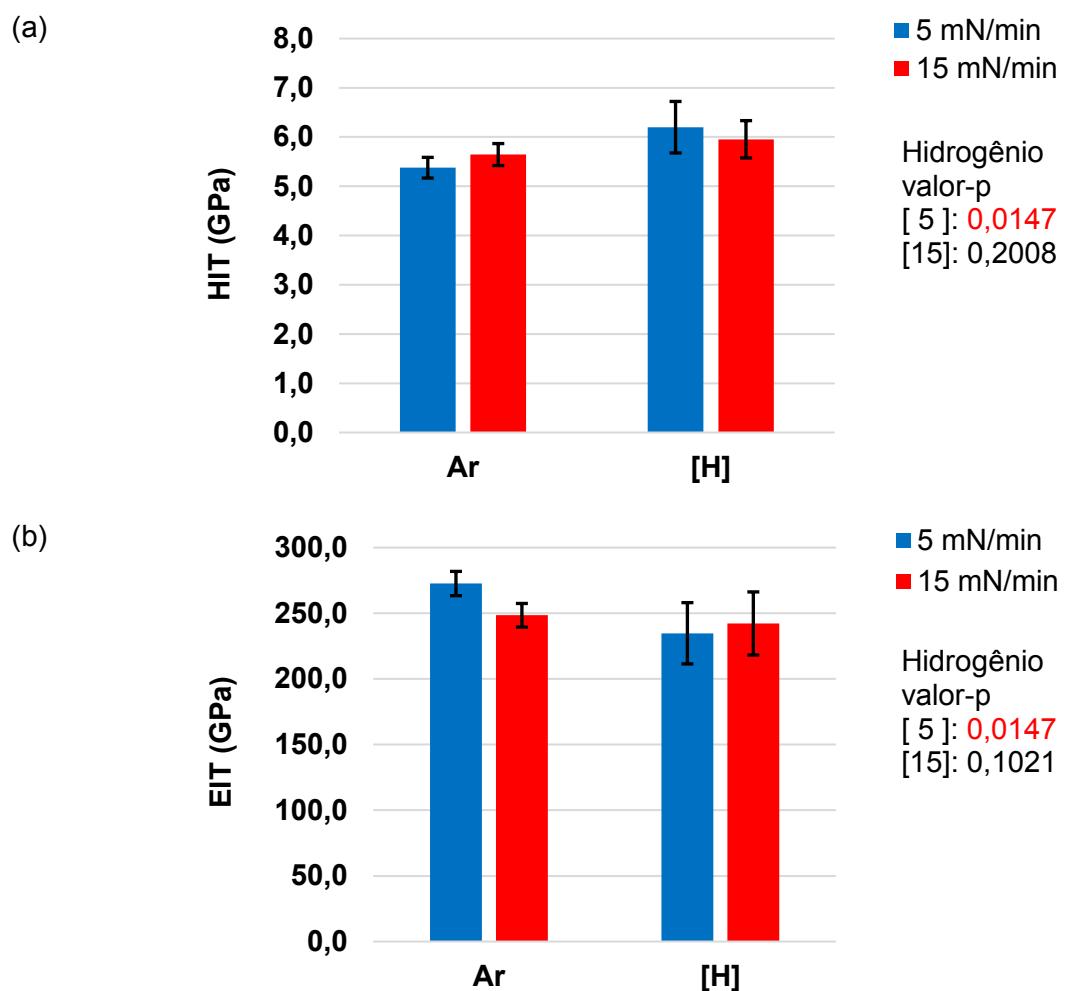


Figura 4.2 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT, obtidos na amostra do aço AISI 4140 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.

Por sua vez, a Fig. 4.3a mostra que o hidrogênio não promoveu alterações significativas nos valores de Welast. Diferentemente, na Figura 4.3b, pode-se observar que o hidrogênio reduziu os valores de Wplast (5,2 %) para a taxa de carregamento de 15 mN/min, sendo esta variação estatisticamente significativa ($p < 0,0393$). Esta sutil redução na capacidade de deformação plástica para a taxa de 15 mN/min sugere que houve uma redução na mobilidade das discordâncias devido ao empilhamento e ancoramento das mesmas sob maiores taxas de carregamento. De fato, na Fig. 4.2 pode-se observar que existe uma tendência de aumento da nanodureza para a taxa de 15 mN/min. Ensaios com uma menor dispersão nos resultados poderiam indicar aumento de nanodureza para ambas as taxas de carregamento.

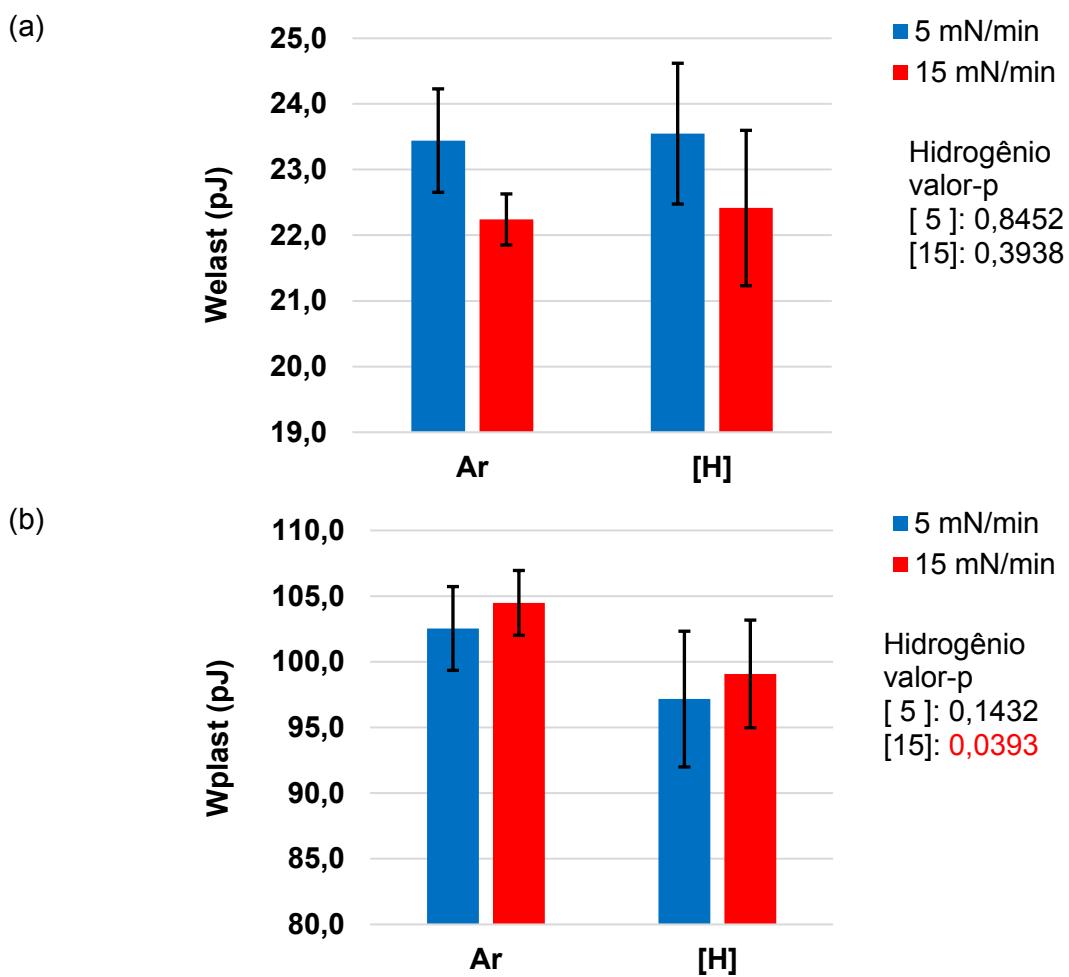


Figura 4.3 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra do aço AISI 4140 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.

No presente trabalho se observou um aumento na nanodureza com a permeação de hidrogênio. Resultados semelhantes foram obtidos por Barnoush *et al.* (2013), que realizaram

ensaios de nanoindentação instrumentada em uma amostra de aço carbono martensítico, submersa em um eletrólito aquoso contendo 0,5 M de Na_2SO_4 .

Normalmente, a presença de átomos de soluto intersticial em ligas metálicas leva ao endurecimento porque maiores tensões são necessárias para causar à deformação plástica. A migração destes átomos para regiões de maiores tensões hidrostáticas ao redor das discordâncias pode levar à formação de atmosferas densas de átomos de soluto provocando uma dilatação da rede cristalina e, consequentemente, um alívio local de tensões. O efeito físico deste fenômeno é o ancoramento da discordância (COTTRELL; BILBY, 1949). Neste caso, a tensão deve superar as forças de atração entre os átomos de soluto e discordâncias e/ou superar o atrito da rede causado pelo arrasto da atmosfera de átomos do soluto se movendo com a discordância (BARNOUGH *et al.*, 2013).

O efeito do hidrogênio na mobilidade de discordâncias foi estudado com mais detalhes no trabalho de Barnoush; Asgari e Johnsen, (2012). Estes autores concluíram que o aumento na nanodureza pode estar relacionado ao efeito do hidrogênio no atrito da rede cristalina, que aumenta, como resultado de interações de curto alcance entre discordâncias e átomos de hidrogênio na solução sólida.

Entretanto, ainda no trabalho de Barnoush *et al.* (2013), ao realizar indentações em uma camada nitretada via nitretação por plasma pulsado (PPN) e em uma região onde há difusão de N proveniente do processo PPN, uma redução na nanodureza foi observada. Uma constatação importante deste trabalho foi que a redução da nanodureza da camada de nitreto (camada branca) e da zona de difusão não se correlaciona com a concentração de nitrogênio (Fig. 4.4). Ainda na Fig. 4.4, pode-se observar um aumento da nanodureza a partir de 400 μm da camada nitretada, ou seja, na porção martensítica do material de base. Assim sendo, a presença de H isoladamente resultou em aumento da dureza, enquanto a presença simultânea de N e H resultou em uma redução da dureza.

Como as alterações na nanodureza não parecem se relacionar com a concentração de N, Barnoush *et al.* (2013) relataram que esta redução pode ser influenciada pelas alterações microestruturais causadas pelo processo PPN. Estas alterações incluem: a saturação de redes de ferrita com nitrogênio, precipitação de nitretos metálicos, dissolução de carbonetos metálicos, redistribuição de carbono e formação de tensões residuais.

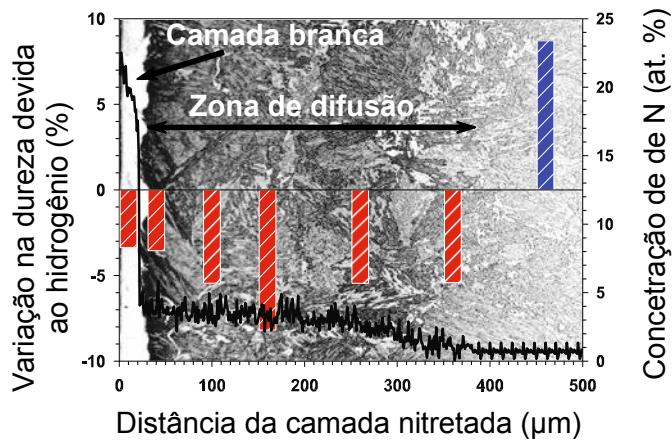


Figura 4.4 – Alteração percentual na nanodureza após o carregamento H (BARNOUSH *et al.*, 2013) traduzida.

Barnoush *et al.* (2013) mencionaram que a explicação para a alteração da nanodureza apresentada na Fig. 4.4 requer informações exatas sobre a distribuição das tensões residuais, bem como do carbono e dos precipitados. Entretanto, os autores destacaram que esta informação não estava disponível nesta fase da pesquisa.

Os autores Morasch e Bahr (2001) realizaram nanoindentações em uma liga de Ti com estrutura cúbica de corpo centrado e observaram o aumento da nanodureza e a redução do empilhamento mostrando a redução do deslizamento cruzado na presença do hidrogênio. Com uma determinada carga, se menos deformação plástica for acomodada em planos cruzados, então a dureza irá aumentar. Como a plasticidade na frente de uma ponta de trinca seria reduzida na presença de hidrogênio (assim como a zona de plástica em torno da indentação é reduzida), uma fratura mais frágil seria observada.

De acordo com Barnoush and Vehoff (2008), os modelos HEDE (*hydrogen enhanced decohesion*) e HELP (*hydrogen enhanced local plasticity*) podem trabalhar simultaneamente em ligas de níquel, e a predominância de um dos modelos dependente das condições da amostra (pureza, densidade de discordâncias, tratamento térmico, trabalho a frio, entre outros) e da técnica de observação (método de teste mecânico, geometria da amostra, método de permeação de hidrogênio, etc.). Como evidência da ocorrência de HEDE, definido por uma redução na força das conexões interatômicas, esses autores indicam a redução no módulo de elasticidade.

4.2. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718 em alta taxa de carregamento

A Figura 4.5 exibe os resultados decorrentes das indentações realizadas ao ar e daquelas submersas para as taxas de carregamento de 15 mN/minuto e 480 mN/minuto, respectivamente. Com a permeação de H, observa-se uma tendência de aumento da nanodureza da amostra, esta tendência é confirmada pelos resultados mostrados na Fig. 4.6. Nesta figura observou-se que a permeação de hidrogênio na amostra de UNS N07718 teve como consequência um aumento de 16,2 % e 15,3 % na nanodureza para as taxas de 15 mN/min e 480 mN/min, respectivamente.

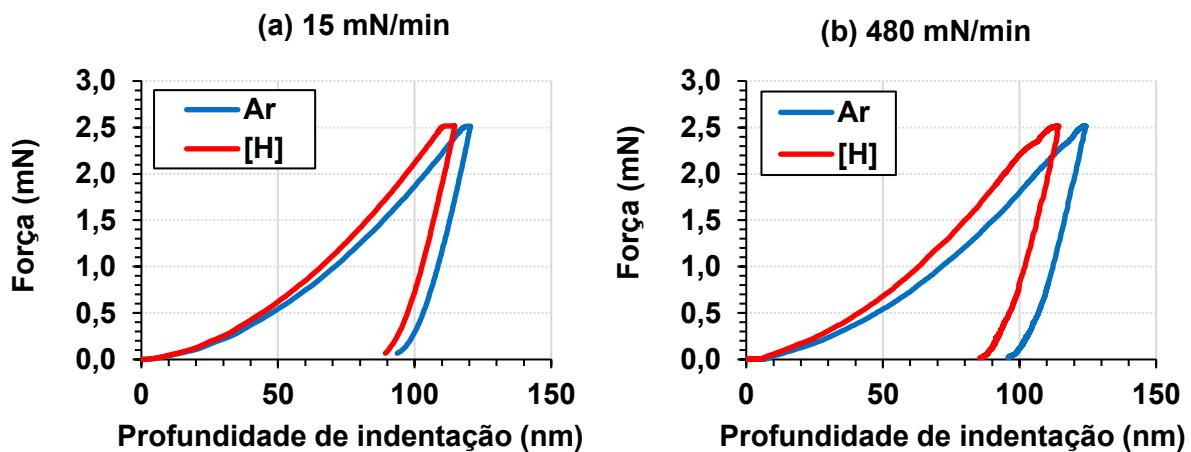


Figura 4.5 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 480 mN/min.

Resultados semelhantes aos aqui apresentados quanto a nanodureza foram obtidos por Stenerud *et al.* (2017) que realizaram ensaios de indentação instrumentada em uma amostra de UNS N07718 com permeação *in situ* de hidrogênio utilizando um eletrólito que consistia de uma mistura 2:1 de glicerol e H_3PO_4 . Stenerud *et al.* (2017) observaram que o H causou um aumento da nanodureza nas direções cristalográficas testadas, [101] e [111] devido ao aumento da mobilidade planar das discordâncias e/ou do ancoramento das mesmas. O hidrogênio reduziu a energia necessária para a mobilidade das discordâncias, facilitou o movimento planar e simultaneamente dificultou o deslizamento cruzado. Além disso, foi evidenciado que o H causou maiores efeitos na direção [101] em comparação com a direção [111].

Os valores de EIT, Welast e Wplast podem ser vistos nas Fig4.6b e 4.7, respectivamente. Neste ensaio não foi observado qualquer efeito do hidrogênio nos valores de EIT, Welast e Wplast.

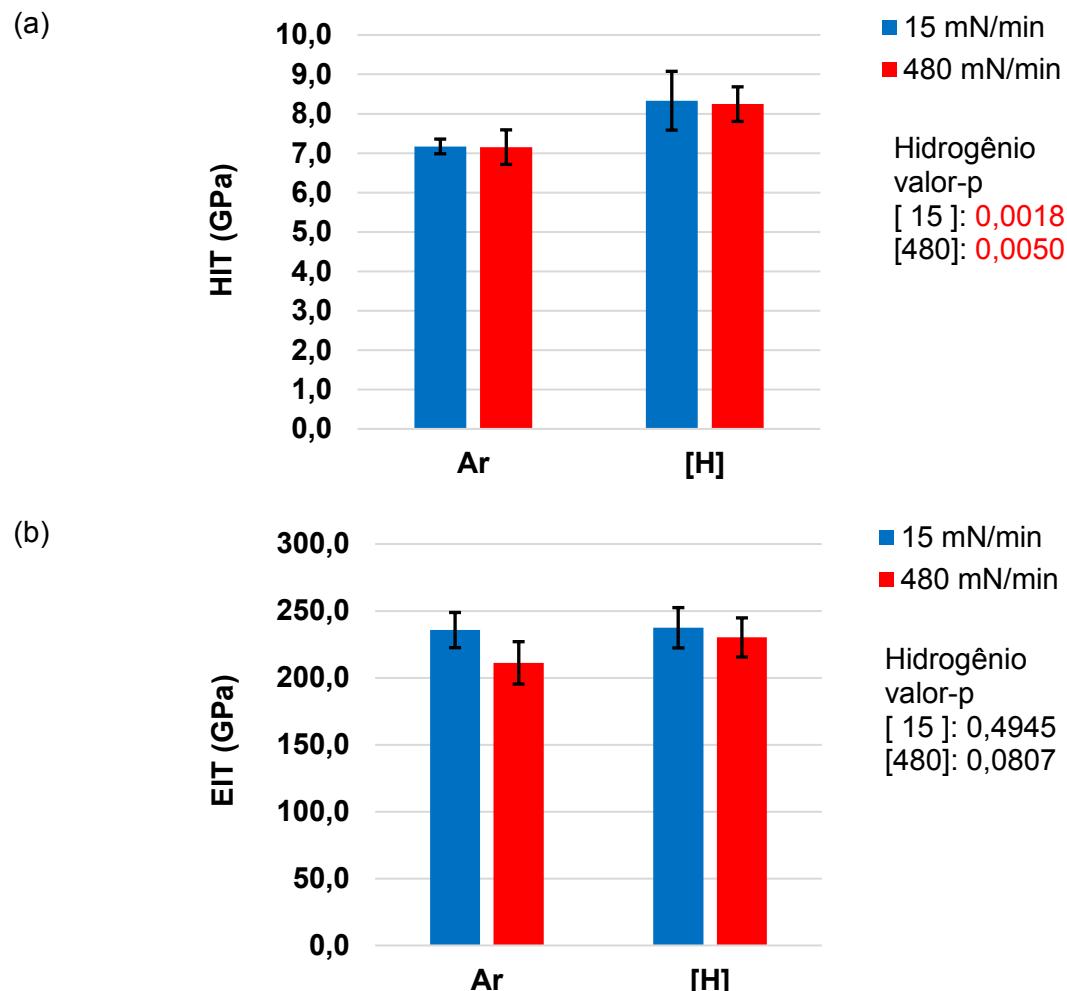


Figura 4.6 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 480 mN/min.

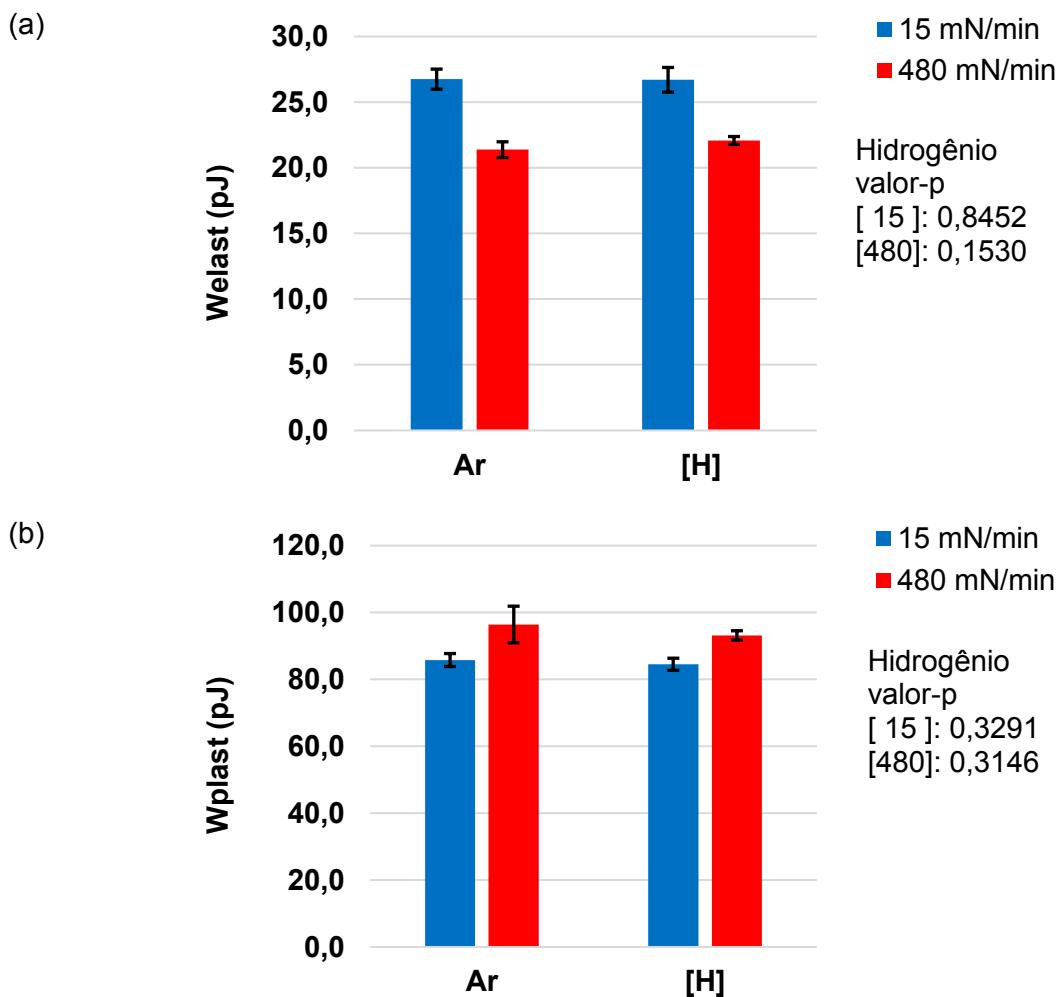


Figura 4.7 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 480 mN/min.

4.3. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718 em um grão na direção [111]

A Figura 4.8 mostra um mapa de polo inverso em Z (IPFZ) da amostra de UNS N07718, obtido antes da realização das indentações. Foi selecionado o grão de direção cristalográfica [111] para a execução do ensaio. Por sua vez, a Fig. 4.9 mostra uma imagem do grão selecionado obtida após a realização das indentações. Observa-se que todas as indentações estão situadas no local especificado.



Figura 4.8 – Mapa de polo inverso (IPFZ) da amostra de UNS N07718.

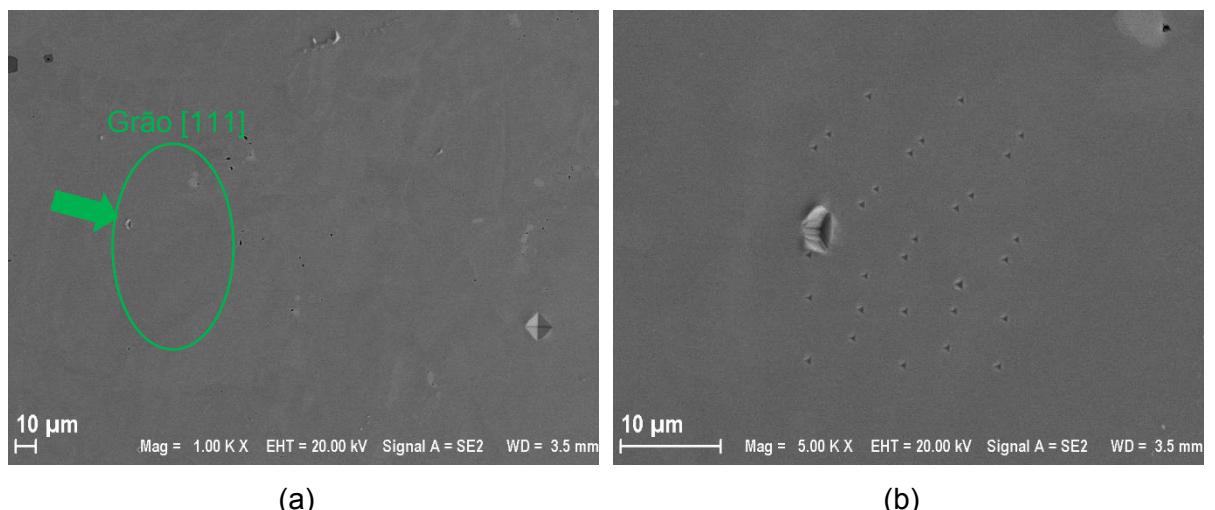


Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando as indentações no grão de direção cristalográfica [111] da amostra de UNS N07718.

A Figura 4.10 mostra as curvas LD das indentações realizadas com e sem permeação de hidrogênio no grão de direção cristalográfica [111] com taxa de carregamento de 5 mN/min. Com a permeação de H, observa-se uma tendência de redução da profundidade máxima de penetração, aumento da nanodureza e redução da recuperação elástica, esta tendência é confirmada pelos resultados mostrados na Fig. 4.11.

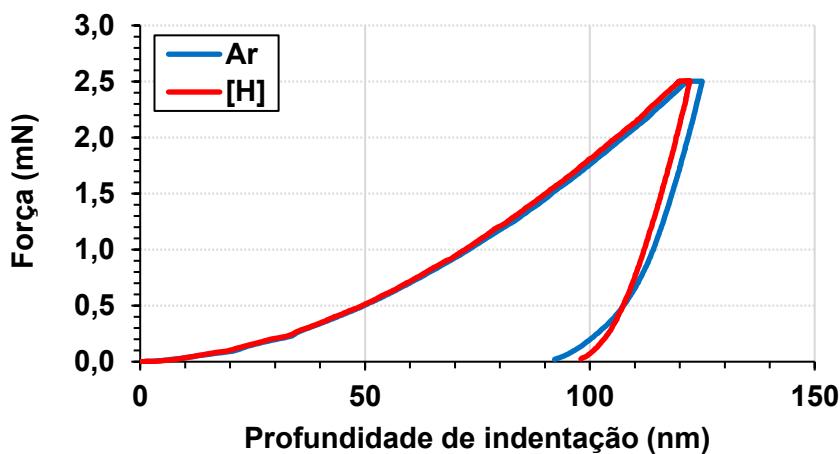


Figura 4.10 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de UNS N07718, direção [111] para a taxa de carregamento de 5 mN/min.

Os valores de HIT, EIT, Welast e Wplast obtidos na direção 111 da amostra de UNS N07718 podem ser vistos na Fig. 4.11. Nesta figura observou-se que a permeação de hidrogênio nesta direção teve como consequência um aumento de 4,1 % na nanodureza, uma redução de 14,6 % na recuperação elástica (trabalho elástico) sem alterações significativas no módulo de elasticidade EIT e no trabalho plástico.

Tendo em vista que este ensaio teve como objetivo avaliar o efeito do hidrogênio nas propriedades namomecânicas do UNS N07718, se conclui que nas condições experimentais avaliadas (taxa de carregamento de 5 mN/min e -1,2 V) o UNS N07718 na direção [111] é suscetível à fragilização por hidrogênio.

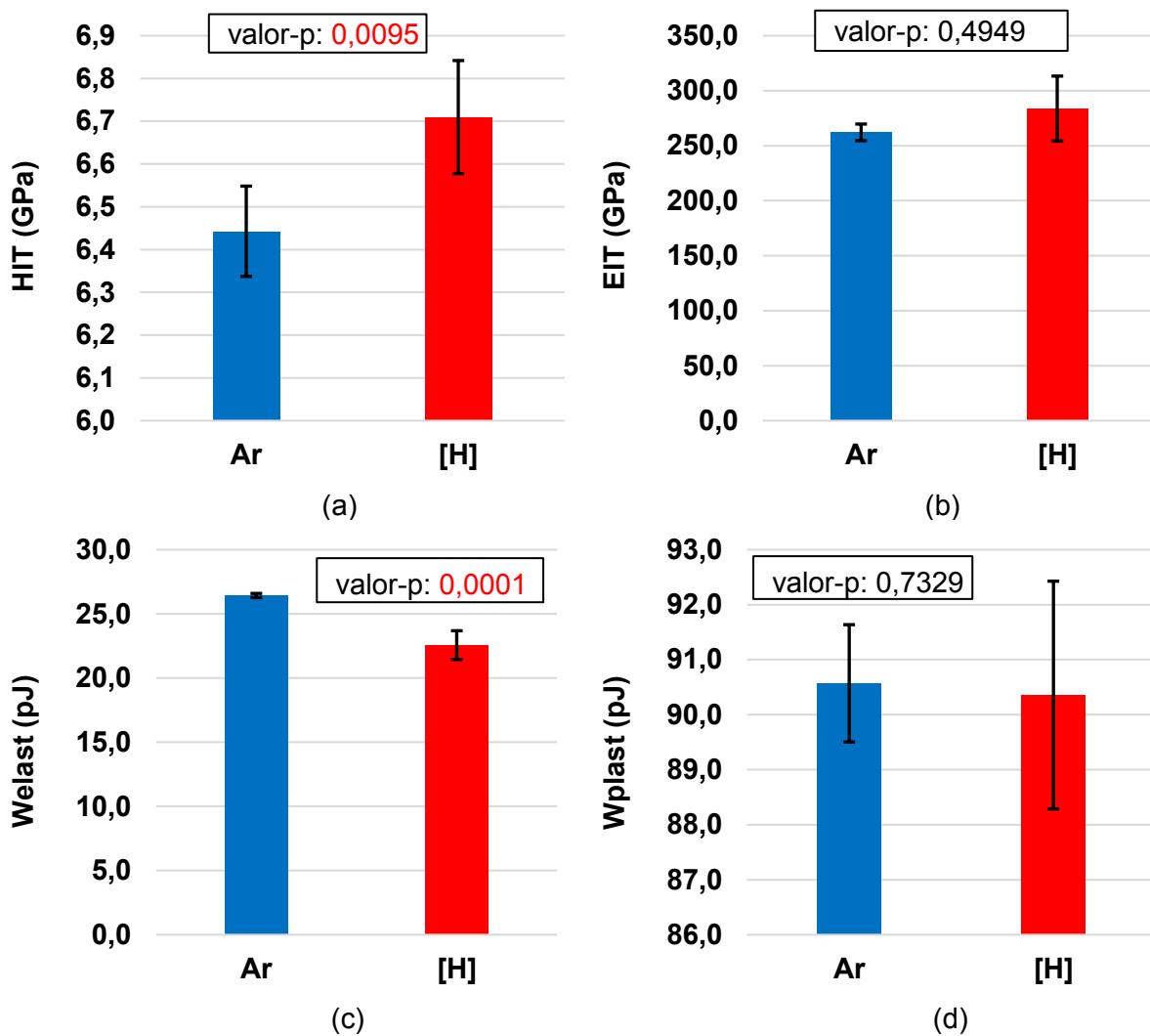


Figura 4.11 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT, (b) EIT, (c) Welast e (d) Wplast obtidos na amostra de UNS N07718, direção [111] para a taxa de carregamento de 5 mN/min.

4.4. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos aços AISI 4137M e 4130M em diferentes taxas de carregamento

A Figura 4.12 mostra as curvas LD médias para indentações realizadas na amostra do aço AISI 4137M para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min. Nestas figuras, pode-se observar que o hidrogênio causou alterações visíveis nas curvas LD somente em menores taxas de carregamento, ou seja, para a taxa de carregamento de 5 mN/min. Neste caso se observou uma redução na hm e na recuperação elástica do aço AISI 4137M permeado com hidrogênio.

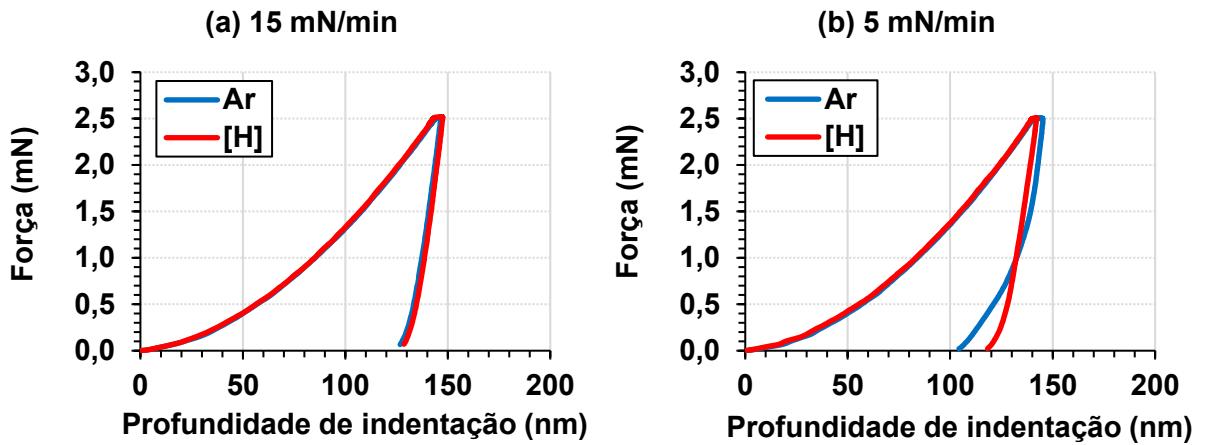


Figura 4.12 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação, obtidos no aço AISI 4137M para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min.

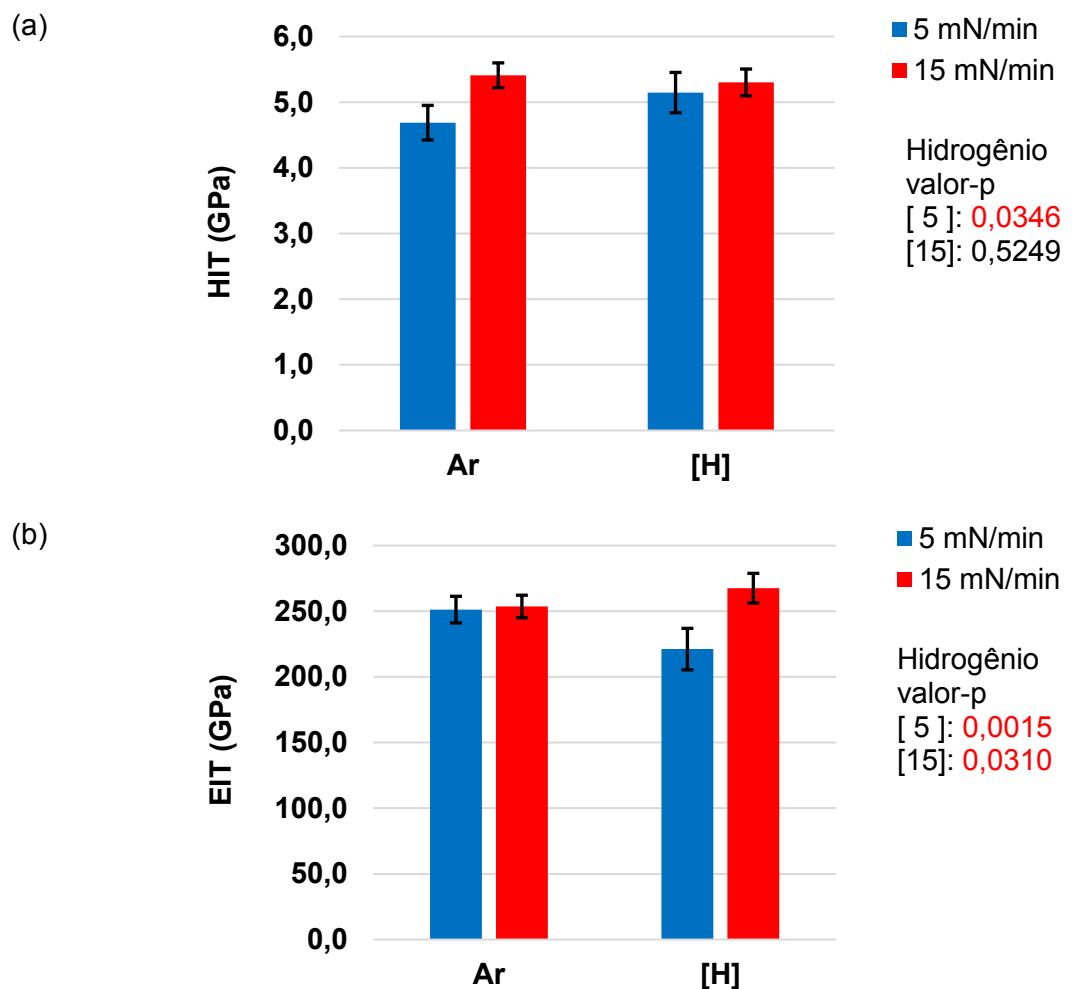


Figura 4.13 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT, obtidos no aço AISI 4137M para as taxas de carregamento de 5 mN/min e 15 mN/min.

Para a amostra do aço AISI 4137M, os valores de HIT, EIT, Welast e Wplast são mostrados nas Figs. 4.13 e 4.14. Os efeitos do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do AISI 4137M foram mais evidentes para a taxa de carregamento de 5 mN/min, levando a um aumento de 9,8 % nos valores de HIT (Fig. 4.13a), uma redução de 12,0 % nos valores de EIT (Fig. 4.13) e uma redução de 30,6 % no trabalho elástico Welast (Fig. 4.14). Além disso, para a taxa de carregamento de 15 mN/min foi observado um aumento de 5,5 % nos valores de EIT sem qualquer alteração nos demais parâmetros HIT, Welast e Wplast. Desta maneira, embora a análise estatística tenha revelado um valor-p de 0,0310 para a variação de 5,5 % em EIT, não se pode afirmar que, de fato, o hidrogênio levou a um aumento do módulo de elasticidade, visto que o parâmetro EIT admite uma variação de $\pm 5\%$ mesmo quando medido em um padrão de sílica fundida.

Para ambas as taxas de carregamento testadas, não foram observados efeitos estatisticamente significativos do hidrogênio no trabalho plástico Wplast (Fig. 4.14).

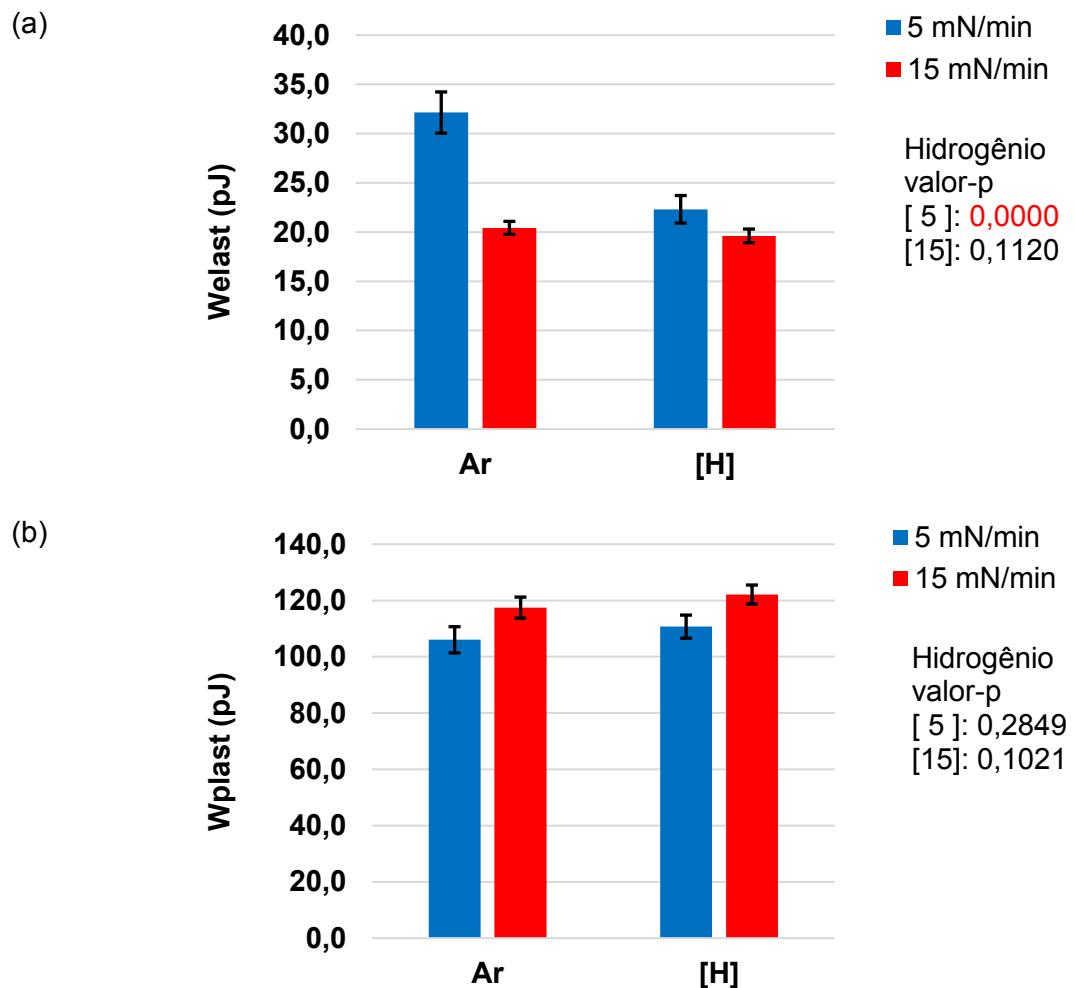


Figura 4.14 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de AISI 4137M para as taxas de carregamento de 5 mN/min e 15 mN/min.

As curvas LD obtidas para o aço AISI 4130M são mostradas na Fig. 4.15. Para a taxa de carregamento de 15 mN/min, as curvas LD com e sem permeação de hidrogênio não apresentaram qualquer diferença significativa. Por sua vez, para a taxa de carregamento de 5 mN/min pode-se observar uma sútil alteração na inclinação no final do trecho de descarregamento.

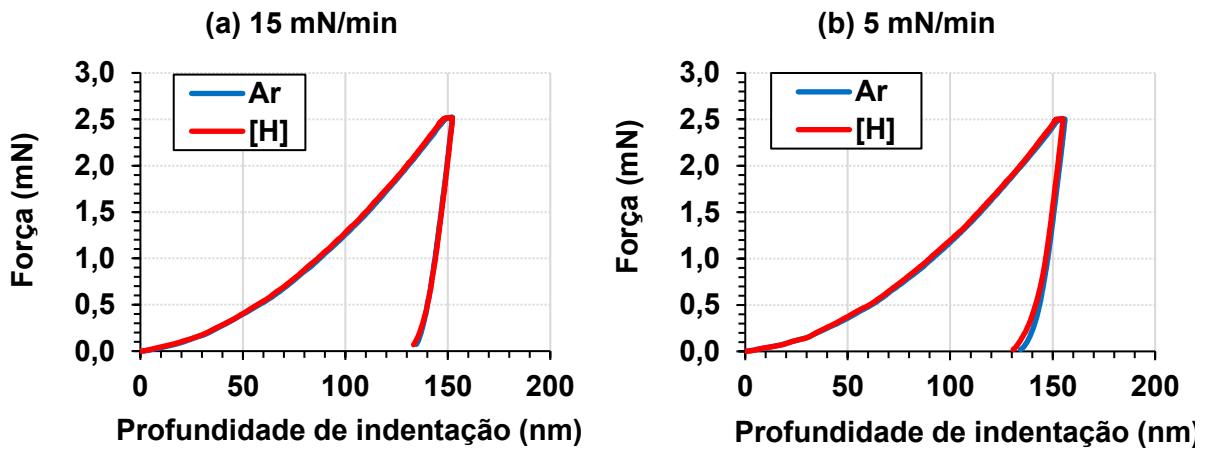


Figura 4.15 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de AISI 4130M para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min.

Para a amostra de AISI 4130M, os valores de HIT, EIT, Welast e Wplast podem ser vistos nas Figs. 4.16 e 4.17. A presença do hidrogênio não teve efeitos nos valores de HIT (Fig. 4.16) e de Wplast (Fig. 4.17).

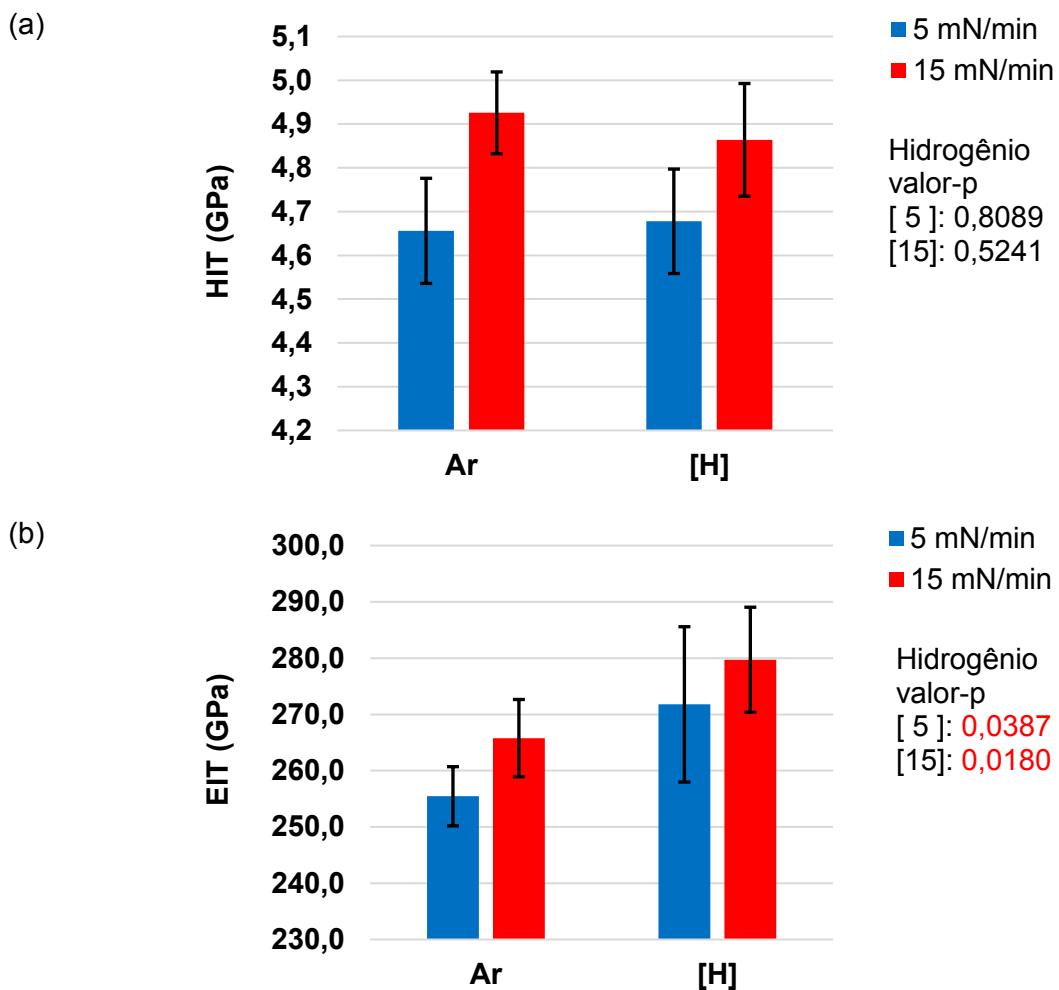


Figura 4.16 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT, obtidos na amostra de AISI 4130M para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.

Ao analisar o módulo de elasticidade (ver Fig. 4.16), verificou-se que a permeação de hidrogênio resultou em um aumento de 5,2 % e 6,4 % nos valores de EIT para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min, respectivamente. Ainda para a taxa de carregamento de 5 mN/min pode-se observar um aumento de 0,962 pJ no Welast (Fig. 4.17). Entretanto, não se pode afirmar que de fato o hidrogênio levou a um aumento do módulo de elasticidade, visto que as curvas LD apresentam pouca ou nenhuma alteração. Em nanoindentação, a decoesão (HEDE - *hydrogen enhanced decohesion*) é evidenciada por uma redução no módulo de elasticidade (BARNOUSH; VEHOFF, 2008) e até o momento não há modelos que expliquem o aumento do módulo de elasticidade em nano-escala. Entretanto, o trabalho de Sofronis e Birnbaum (1995) aponta que o hidrogênio pode levar ao aumento do módulo de elasticidade.

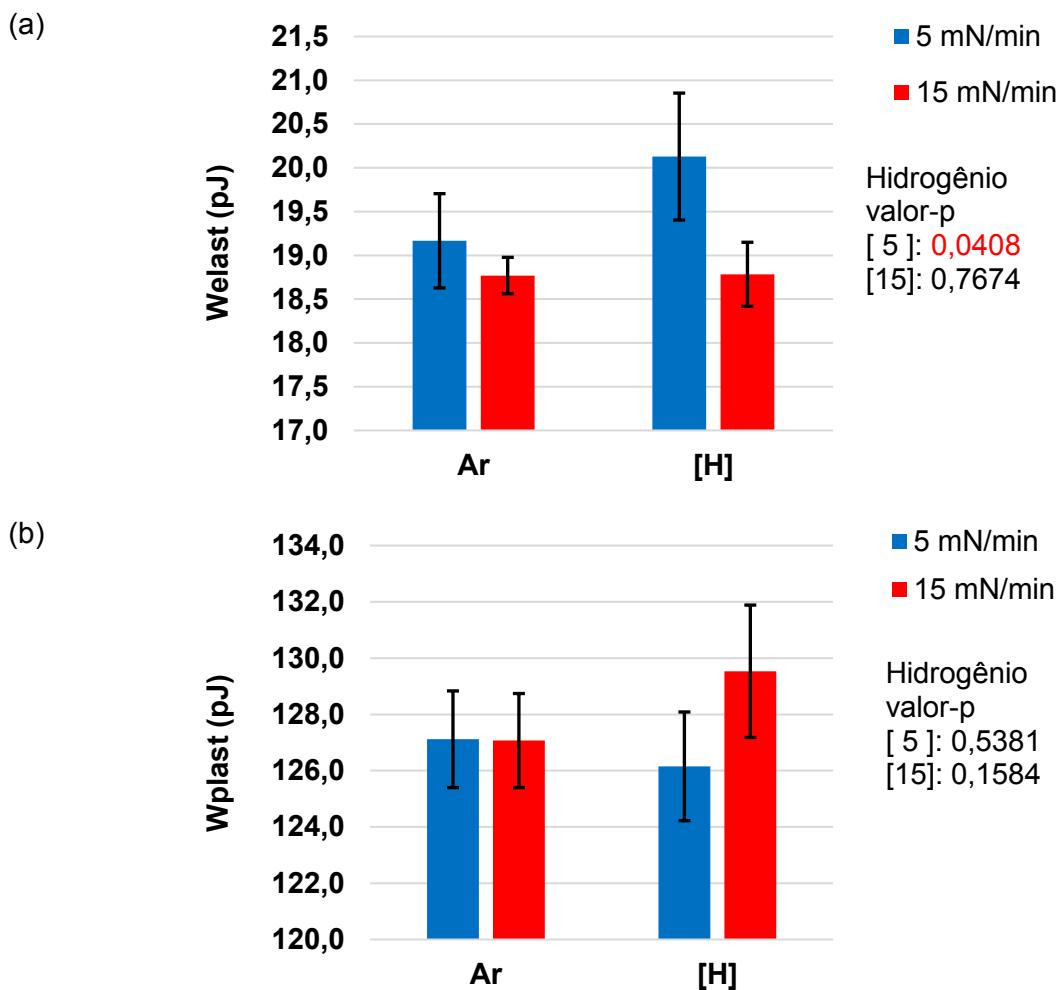


Figura 4.17 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) W_{elast} e (b) W_{plast} obtidos no aço AISI 4130M para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.

A avaliação do efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos materiais AISI 4137M e AISI 4130M para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min mostrou que o hidrogênio produziu efeitos estatisticamente significativos em todos os parâmetros avaliados (HIT, EIT, W_{elast} e W_{plast}), para o aço AISI 4137M, utilizando a taxa de carregamento de 5 mN/min. Por sua vez, para o aço AISI 4130M, os efeitos do hidrogênio foram mais discretos, mesmo para a taxa de carregamento de 5 mN/min, sendo que apenas foram observados efeitos em EIT e em W_{elast} . Assim sendo, o ensaio subsequente analisa este mesmo material utilizando uma maior densidade de corrente do que a utilizada no ensaio atual. Além disso, é utilizada uma indentação de maior duração e com ciclos de carregamento.

4.5. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço 4130M utilizando indentações do tipo CMC

As Figuras 4.18a e 4.18b mostram as curvas LD resultantes de ensaios de nanoindentação utilizando o perfil de carregamento CMC com e sem permeação de hidrogênio na amostra do aço AISI 4130M. Essas curvas correspondem à média de todas as curvas obtidas para cada condição de ensaio.

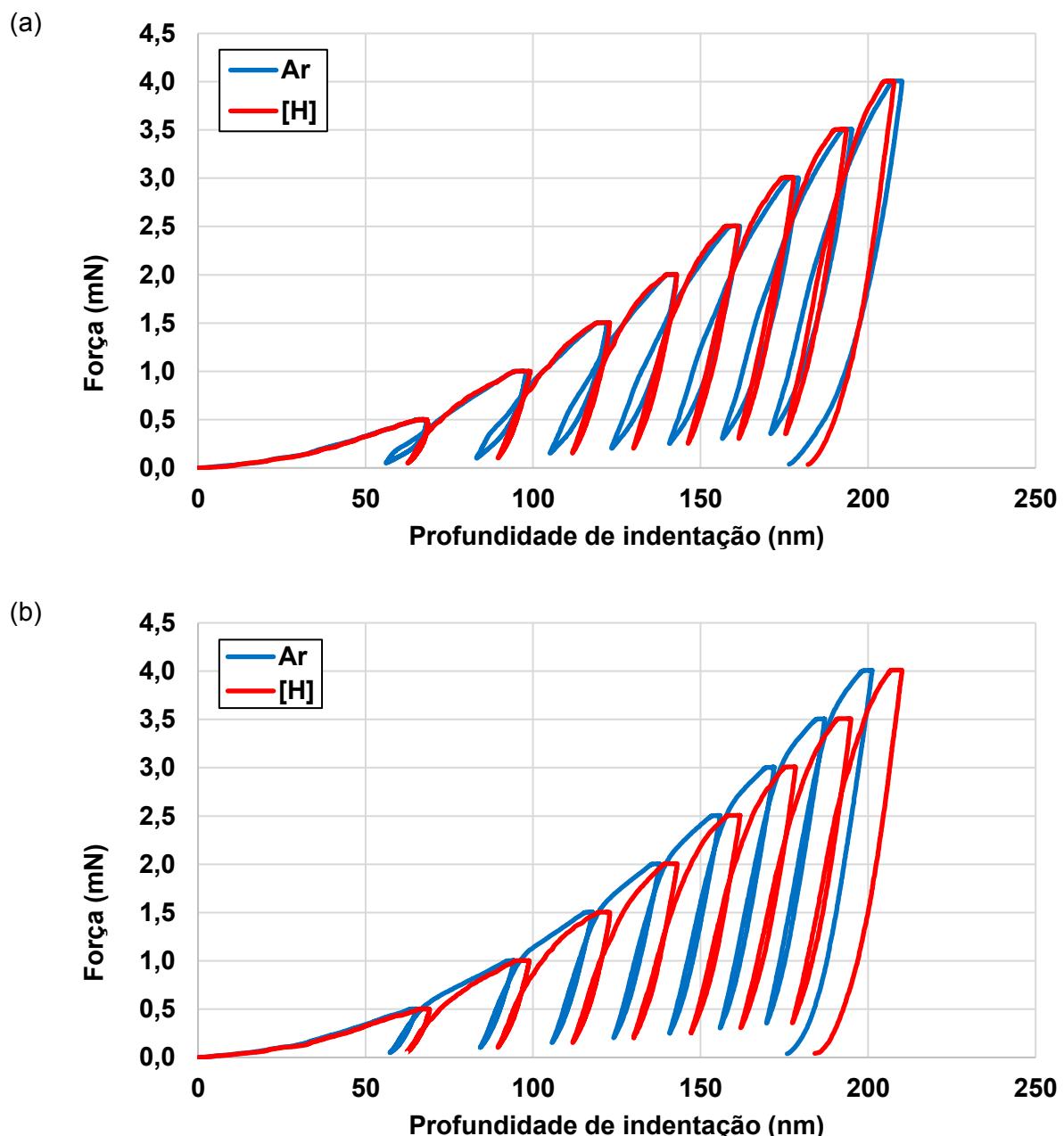


Figura 4.18 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de AISI 4130m para as densidades de corrente de (a) 0,5 mA/cm² e (b) 1,0 mA/cm².

Neste ensaio, a permeação de hidrogênio foi realizada por meio de uma densidade constante de corrente elétrica de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (Fig. 4.18a) e $1,0 \text{ mA/cm}^2$ (4.18b). Para a densidade de corrente de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, foi observada uma tendência de aumento da profundidade máxima de penetração, enquanto que para a densidade de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ não há uma tendência de alteração da profundidade máxima de penetração.

Comparando as profundidades máximas com e sem hidrogênio obtidas no último descarregamento, observou-se uma redução de $2,5 \text{ nm}$ ($1,2 \%$) e $8,9 \text{ nm}$ ($4,4 \%$) para $0,5 \text{ mA/cm}^2$ e $1,0 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Observando o valor final da profundidade de penetração, em $F = 0$, ambas condições apresentaram um aumento na profundidade de $5,6 \text{ nm}$ ($3,2 \%$) e $8,2 \text{ nm}$ ($4,7 \%$) para $0,5 \text{ mA/cm}^2$ e $1,0 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Estes resultados indicam que embora os efeitos do hidrogênio sejam melhor evidenciados para a $1,0 \text{ mA/cm}^2$, mesmo a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ houve uma redução na capacidade elástica do material.

Para a densidade de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$, os valores de HIT, EIT, Welast e Wplast podem ser vistos nas Figs. 4.19 e 4.20. Na Figura 4.19 observa-se que a presença do hidrogênio não apresentou efeitos significativos nos valores de HIT ou de EIT, uma vez que para HIT não foi observado um valor-p menor que $0,05$ e para EIT somente o último descarregamento apresentou uma diferença estatisticamente significativa (valor-p = $0,0053$) entre os valores observados ao ar e com permeação de hidrogênio, sendo que na presença de hidrogênio, o valor do parâmetro EIT foi 16% maior.

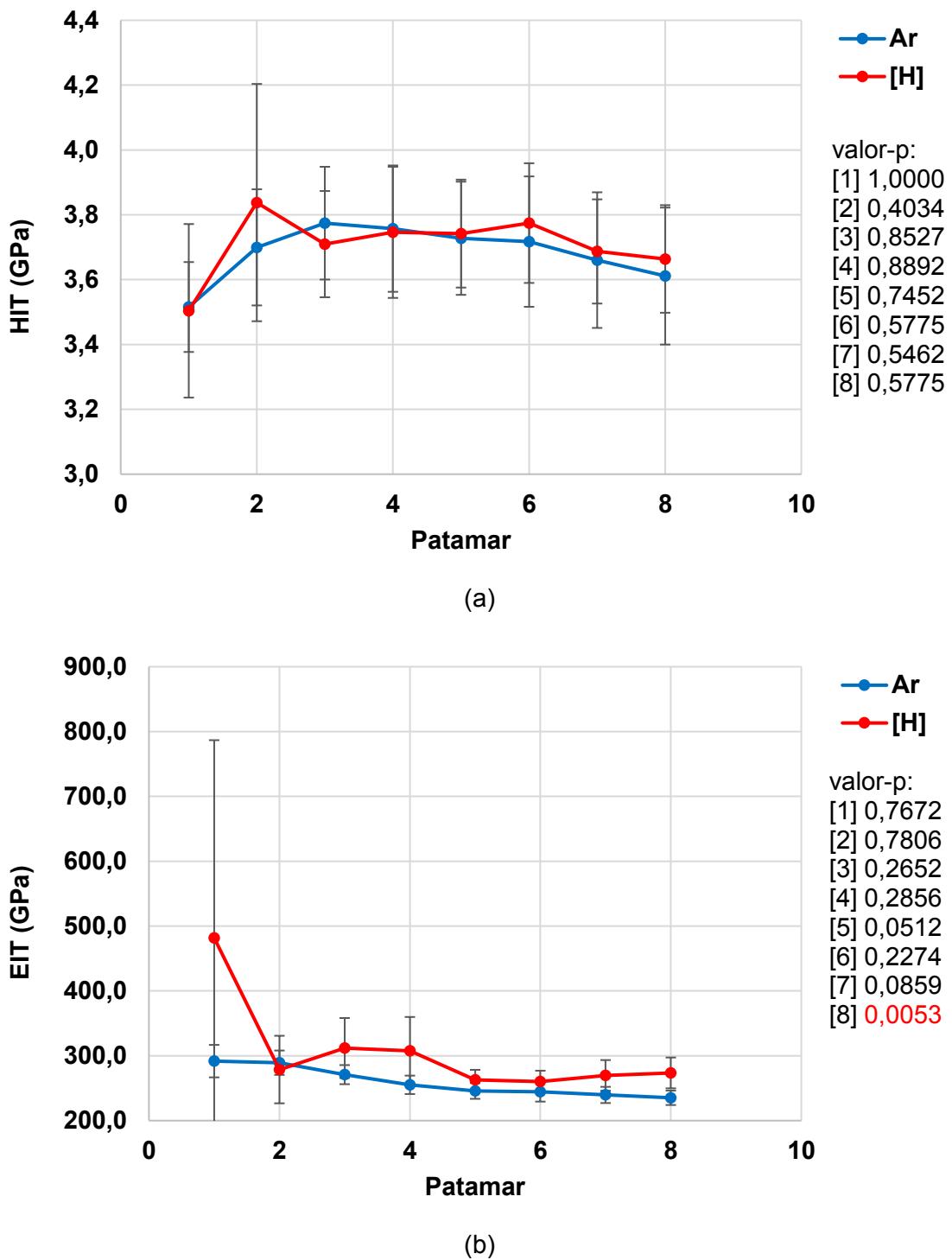


Figura 4.19 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de AISI 4130M para a densidade de corrente de 0,5 mA/cm².

Por sua vez, a Fig. 4.20 mostra que para 0,5 mA/cm² embora o hidrogênio não tenha apresentado uma tendência definida sobre os parâmetros HIT e EIT, pode-se observar uma redução da elasticidade da amostra em todos os ciclos de carregamento, Fig. 4.20a. As diferenças relativas entre as condições com e sem hidrogênio são mostradas na Fig. 4.21.

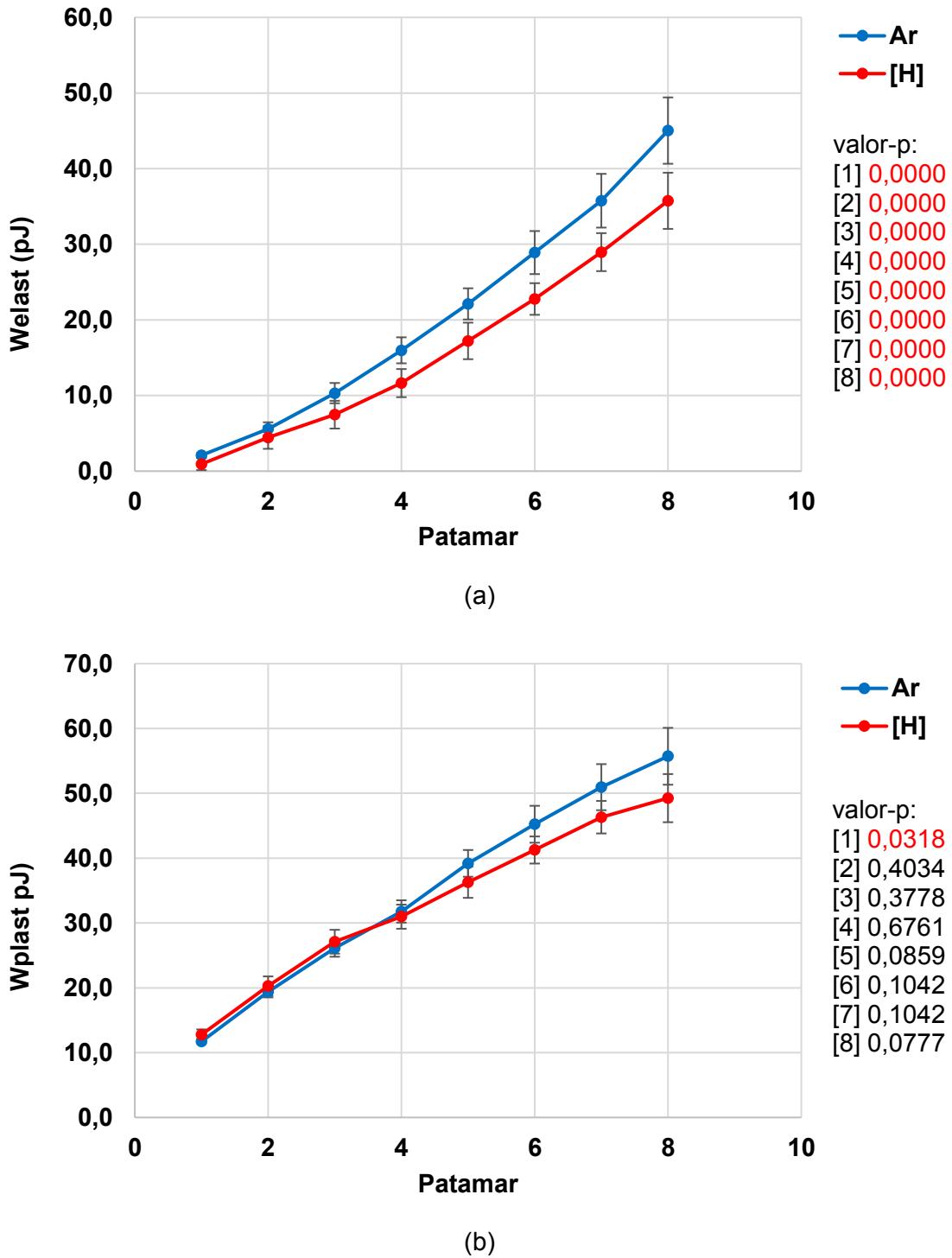


Figura 4.20 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de AISI 4130M para a densidade de corrente de 0,5 mA/cm².

Da mesma maneira que para HIT e EIT, o hidrogênio não afetou significativamente a plasticidade (Fig. 4.20b), exceto para o primeiro descarregamento, onde foi observado um aumento de 9 % na plasticidade. Desta forma, conclui-se que somente a densidade de

corrente de permeação de hidrogênio de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ foi capaz de alterar a elasticidade da amostra. Para Welast, as diferenças entre as condições com e sem hidrogênio são mostradas na Fig. 4.21.

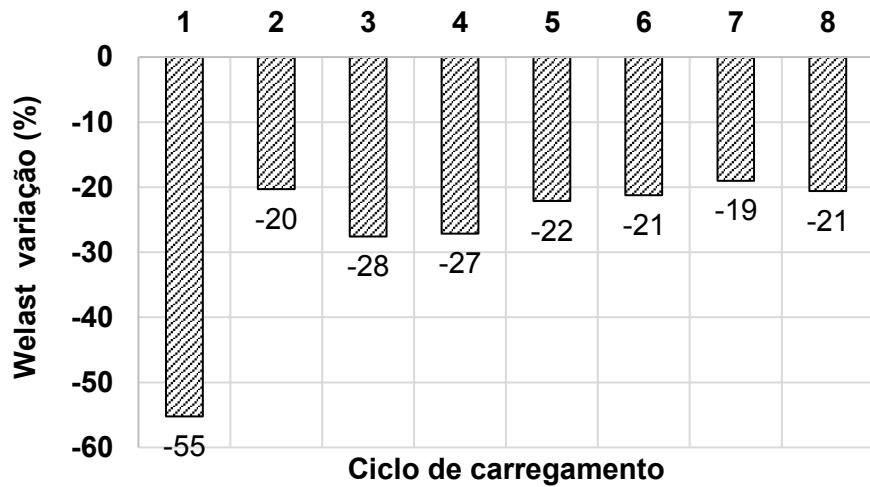


Figura 4.21 – Diferença relativa entre os valores de Welast obtidos com e sem hidrogênio na amostra do aço AISI 4130M para a densidade de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$.

Para a densidade de corrente de $1,0 \text{ mA/cm}^2$, os valores de HIT, EIT, Welast e Wplast podem ser vistos nas Figs. 4.22 e 4.23. Na Figura 4.22a observa-se que a presença do hidrogênio levou a uma redução nos valores de HIT em todos os ciclos de carregamento. Entretanto, com a permeação de hidrogênio, diferenças significativas em EIT foram observadas em 5 dos 8 ciclos de carregamento. Desta forma, pode-se concluir que há uma tendência de alterações nos valores de EIT. As diferenças relativas entre as condições com e sem hidrogênio são mostradas na Fig. 4.24.

Por sua vez, a Fig. 4.23 mostra que para $1,0 \text{ mA/cm}^2$, pode se observar uma tendência de redução da elasticidade da amostra em todos os ciclos de carregamento, sendo que valores-p menores que 0,05 foram obtidos em 6 dos 8 ciclos de carregamento. Ainda na Fig. 4.23, o hidrogênio não afetou significativamente a plasticidade, exceto para o sétimo descarregamento, sendo que neste descarregamento foi observado um aumento de 9 % na plasticidade. As diferenças relativas entre as condições com e sem hidrogênio são mostradas na Fig. 4.24.

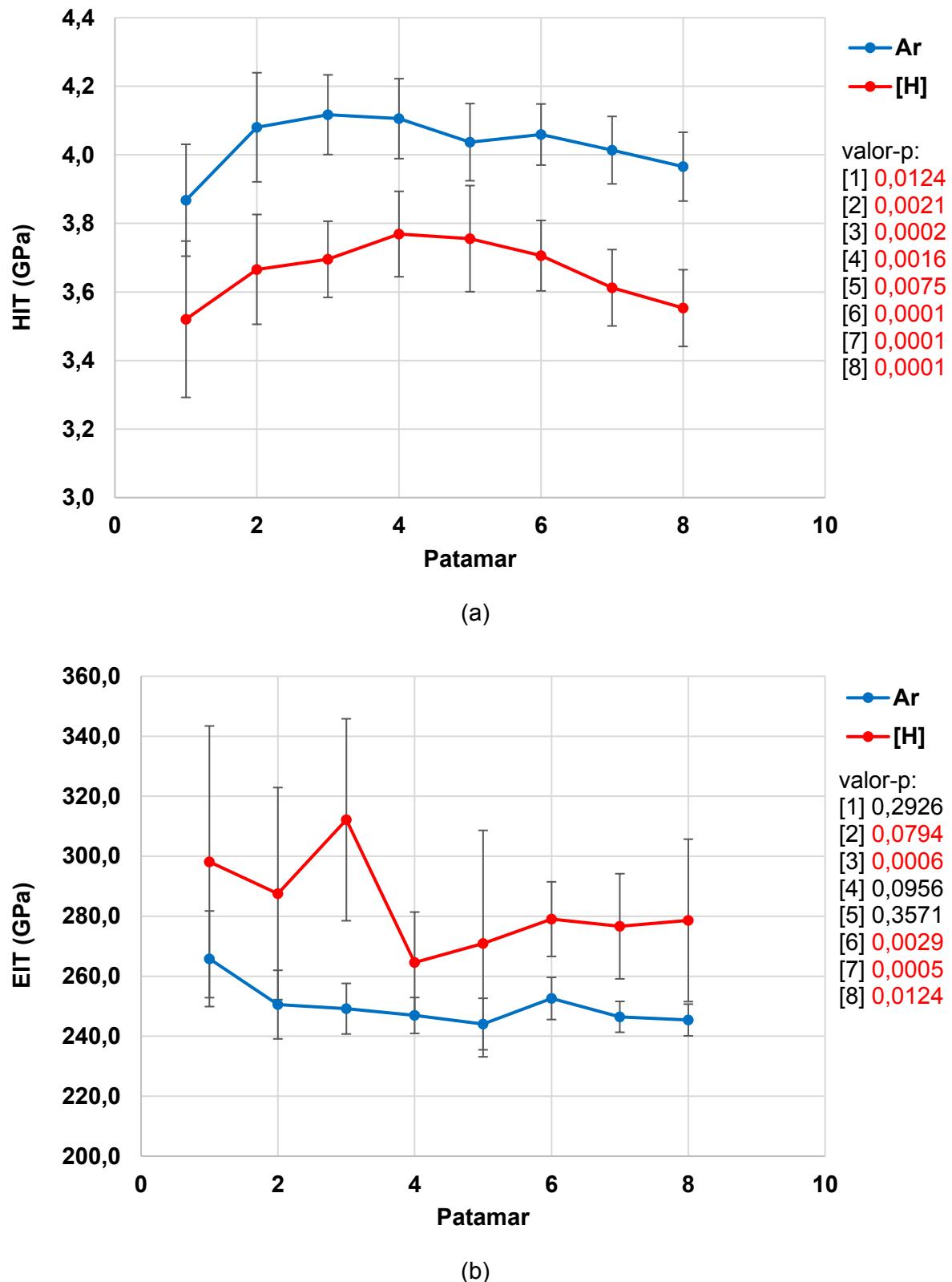


Figura 4.22 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra do aço AISI 4130M para a densidade de corrente de 1,0 mA/cm².

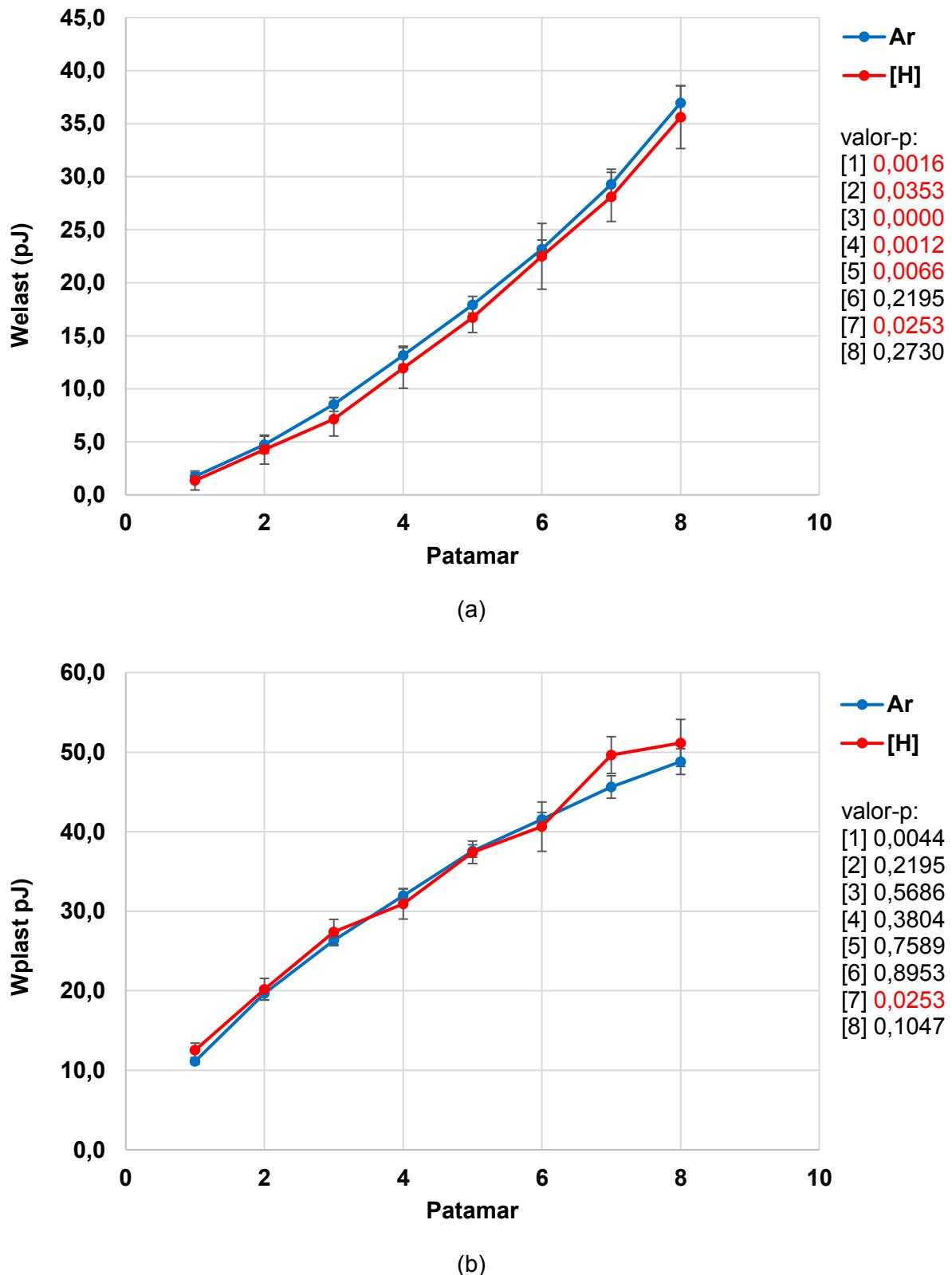


Figura 4.23 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra do aço AISI 4130M para a densidade de corrente de 1,0 mA/cm².

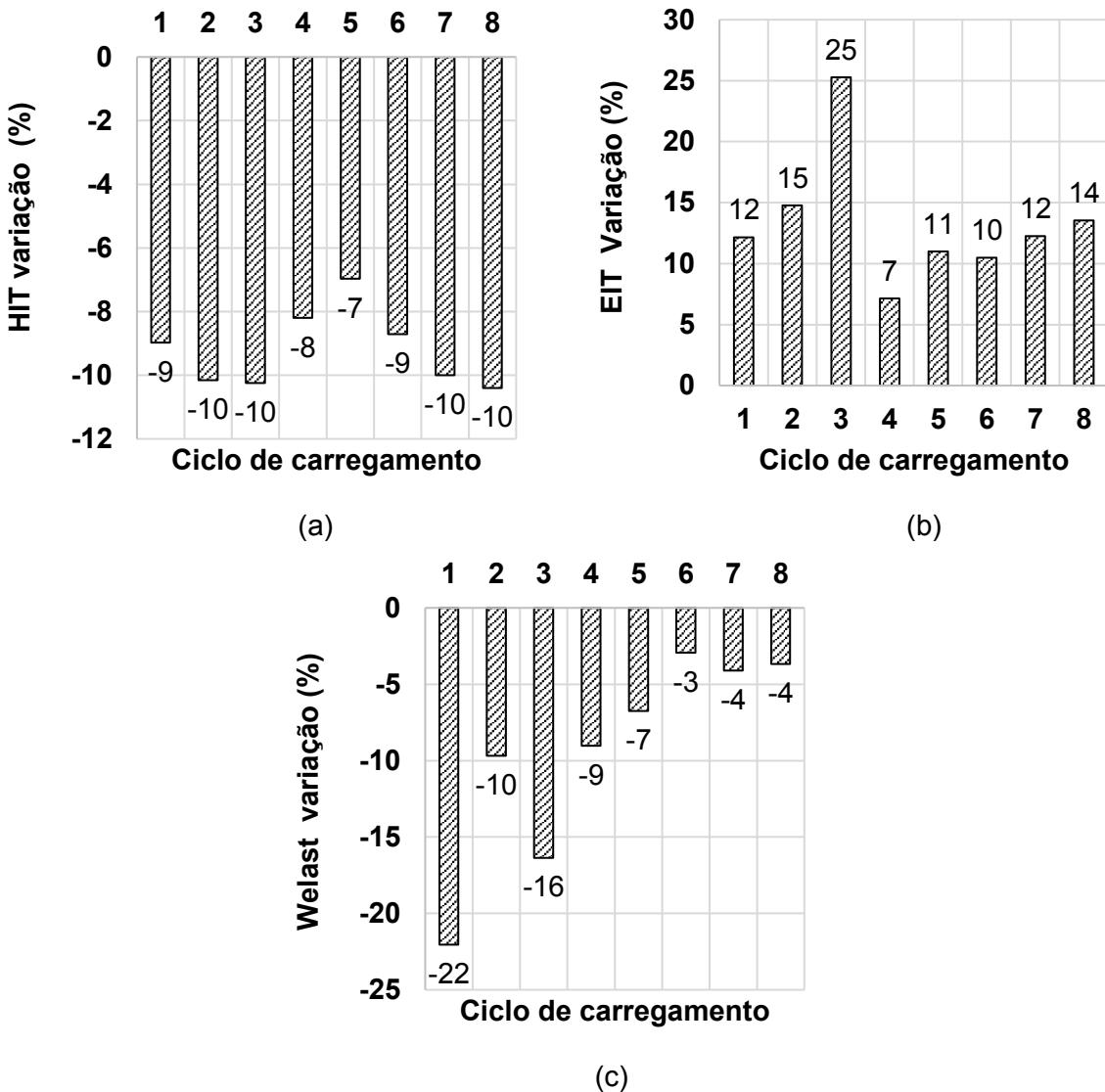


Figura 4.24 – Diferença relativa entre os valores de (a) HIT, (b) EIT e (c) Welast obtidos com e sem hidrogênio na amostra do aço AISI 4130M para a densidade de corrente de 1,0 mA/cm².

Desta forma, pode-se afirmar que a densidade de corrente de permeação de hidrogênio de 0,5 mA/cm² somente foi capaz de alterar a elasticidade da amostra. Por sua vez, a permeação de hidrogênio com densidade de corrente de 1,0 mA/cm² promoveu uma redução de HIT e Welast e um aumento de EIT.

Além do ancoramento de discordâncias (*dislocation dragging or pinning*), a plasticidade localizada (*hydrogen-enhanced local plasticity* - HELP) pode levar à alteração na nanodureza devido à permeação de hidrogênio. O mecanismo HELP sugere que a presença de hidrogênio aumenta a plasticidade ao interagir com as discordâncias. Entretanto, este aumento na plasticidade pode ter consequências diferentes sobre a nanodureza: (1) o

hidrogênio favorece o deslizamento planar das discordâncias, estabilizando o componente de cunha das mesmas (*H-enhanced slip planarity*) e (2) o hidrogênio facilita o deslizamento cruzado, blindando (*hydrogen shielding*) os campos de tensão elástica entre as discordâncias (NIBUR; BAHR; SOMERDAY, 2006). O primeiro comportamento mencionado está associado ao mecanismo de endurecimento (*hardening*) e o segundo ao amolecimento (*softening*).

Os autores Asgari *et al.* (2013) realizaram ensaios de nanoindentação instrumentada em uma amostra de aço inoxidável superduplex, nitretada pelo processo PPN. O eletrólito utilizado foi 0,5 M de Na_2SO_4 em solução aquosa. Estes autores observaram que o hidrogênio reduziu a nanodureza da ferrita, tanto na camada branca, quanto na zona de difusão e no material de base (Fig. 4.25). Segundo Asgari *et al.* (2013), esta redução da nanodureza está de acordo com o conceito defactante (*defactant concept*), proposto por Kirchheim, (2007a, 2007b, 2009). De acordo com o conceito defactante, a interação soluto/defeito pode ser descrita atribuindo a diminuição na energia livre geral a uma diminuição na energia de formação de defeito. Portanto, na presença de hidrogênio, a energia de formação de defeitos (como a das discordâncias) é reduzida (BARNOUSH; ASGARI; JOHNSEN, 2012).

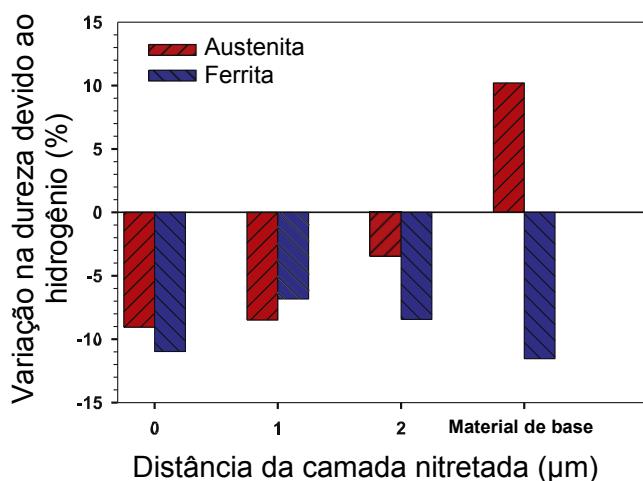


Figura 4.25 – Alteração percentual na nanodureza após o carregamento de H (ASGARI; JOHNSEN; BARNOUSH, 2013).

De acordo com Kirchheim (2012), átomos móveis de soluto afetarão a formação e a movimentação dos *kinks*. *Kinks* são desvios ou degraus de uma discordância ao longo de seu plano de deslizamento, provenientes da intersecção de discordâncias (HONEYCOMBE, 1984), que travam o movimento das mesmas. Em discordâncias em cunha, pequenas regiões da discordância podem girar, convertendo-se em discordâncias em hélice e produzindo *kinks*. O *kink* em uma discordância em cunha tem uma orientação em hélice (vetor de Burgers paralelo à linha da discordância), enquanto que para as discordâncias em hélice o *kink* possui

uma orientação em cunha (vetor de Burgers normal à linha da discordância) (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008).

O amolecimento do material ocorre se átomos de soluto forem segregados em *kinks* em uma velocidade compatível com a formação dos pares de *kinks*, reduzindo a energia de formação destes pares. A quantidade de amolecimento depende, entre outros fatores, da concentração de soluto. Com o aumento da concentração de soluto, o movimento dos *kinks* é reduzido pelo arrasto do soluto e, sob essas circunstâncias, o endurecimento é observado (KIRCHHEIM, 2012). Conforme a concentração do soluto aumenta, um ponto de inflexão pode ser encontrado na curva tensão crítica de cisalhamento (CRSS - *Critical resolved shear stress*), Fig. 4.26. Isso ocorre porque os efeitos de ancoramento (*pining*) induzidos pelo soluto na migração dos *kinks* tornam-se dominantes com a adição de soluto, o que resulta no endurecimento do material (HU *et al.*, 2017).

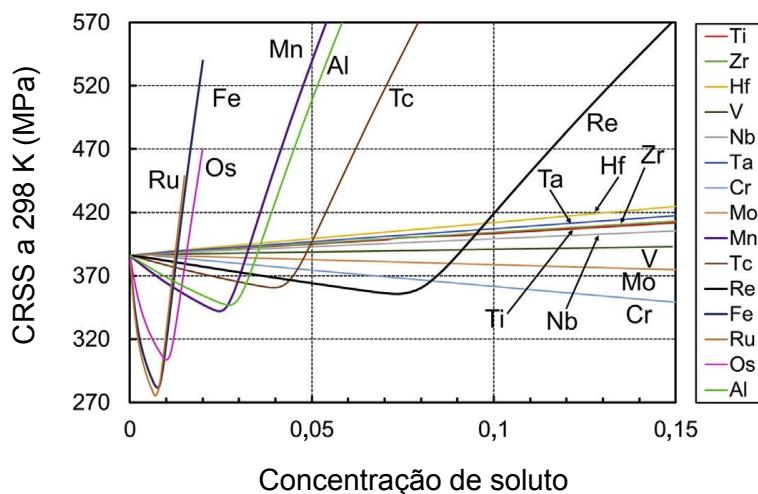


Figura 4.26 – CRSS prevista para uma liga de W em função da concentração de soluto a 298 K (HU *et al.*, 2017).

A influência do método de carregamento de hidrogênio utilizado nos ensaios de nanoindentação pode resultar, tanto no endurecimento, quanto no amolecimento (ZHAO *et al.*, 2015). Normalmente, uma maior concentração de H, uma distribuição não uniforme deste e a presença de um gradiente de concentração de H ao longo da espessura da amostra após o carregamento eletroquímico fazem com que o endurecimento seja mais notável (WASIM; DJUKIC, 2020). Entretanto, um carregamento excessivamente agressivo com hidrogênio pode provocar danos irreversíveis à superfície da amostra, resultando em um amolecimento permanente desta (WASIM; DJUKIC, 2020).

Além da concentração de hidrogênio, a transição amolecimento-endurecimento depende da taxa de deformação. O aumento da taxa de deformação pode reduzir a

quantidade, ou a densidade, das discordâncias blindadas (*shielded*) pela atmosfera de H (LEE *et al.*, 2014). Para altas taxas de deformação, as atmosferas de H não conseguem acompanhar as discordâncias que se movem rapidamente gerando arrasto (NIBUR; BAHR; SOMERDAY, 2006). Este mecanismo de endurecimento por formação de atmosferas que ancoram as discordâncias foi discutido neste trabalho na seção 4.1. Entretanto, agora cabe mencionar sua relação com a velocidade das discordâncias e da migração do soluto.

De acordo com Wang *et al.* (2017), há um limite natural de velocidade de movimentação das discordâncias em que a blindagem pode operar devido à necessidade de formar atmosferas sem que o atrito com a rede seja aumentado. Por sua vez, Ghermaoui *et al.* (2019) destacaram que a blindagem ocorre quando a mobilidade do hidrogênio é maior que a mobilidade das discordâncias, enquanto que o endurecimento prevalece quando a mobilidade do hidrogênio é similar ou menor que a mobilidade das discordâncias gerando arrasto. Desta maneira, a blindagem se manifesta apenas para faixas limitadas de concentração de H, temperatura e velocidade de difusão do H, e fora dessas faixas é substituído pelo efeito oposto, ou seja, ocorrerá endurecimento (PETUKHOV, 2007).

Segundo Morasch e Bahr (2001), essa mudança no mecanismo de deformação explicaria muitos dos resultados conflitantes na literatura sobre o comportamento das discordâncias na presença de hidrogênio. Observações de microscopia eletrônica de transmissão revelaram o aumento do movimento de discordâncias em um determinado plano de deslizamento na presença de hidrogênio enquanto que em ensaios de nanoindentação com endurecimento foi observado. Morasch e Bahr (2001) argumentaram que a redução do deslizamento cruzado aumenta o movimento das discordâncias em um determinado plano.

O efeito mais significativo do H parece ser uma redução na força das interações entre as discordâncias e outros defeitos pontuais e entre discordâncias e os campos de tensão provocados por outras discordâncias devido à blindagem por hidrogênio. Sob tensão, este efeito leva a um aumento da velocidade das discordâncias, pois as barreiras ao deslizamento podem ser mais facilmente superadas por ativação térmica. Espera-se que os efeitos do soluto H sejam menores em temperaturas elevadas, onde nenhuma atmosfera de H significativa pode se formar nas discordâncias ou nas barreiras (BIRNBAUM; SOFRONIS, 1994).

Pelo exposto, o efeito de blindagem é mais frequentemente observado para materiais com maiores coeficientes de difusão de hidrogênio, resultando em uma redução nas distâncias de separação das discordâncias. Por outro lado, para materiais com menores coeficientes de difusão de hidrogênio, as altas concentrações de hidrogênio em torno das discordâncias agem para fixá-las (GU; EL-AWADY, 2018).

4.6. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos grãos com maior e menor fator de Schmid na liga de níquel UNS N07718

As Figuras 4.27a e 4.27b mostram mapas de polo inverso em Z (IPFZ) da amostra de UNS N07718 obtidos antes da realização das indentações. Para a execução do ensaio, foram selecionados os grãos denominados como grão A e grão B. Por sua vez, a Fig. 4.28 mostra imagens dos grãos selecionados, obtidas após a realização das indentações. Observa-se que todas as indentações foram realizadas nos locais especificados.

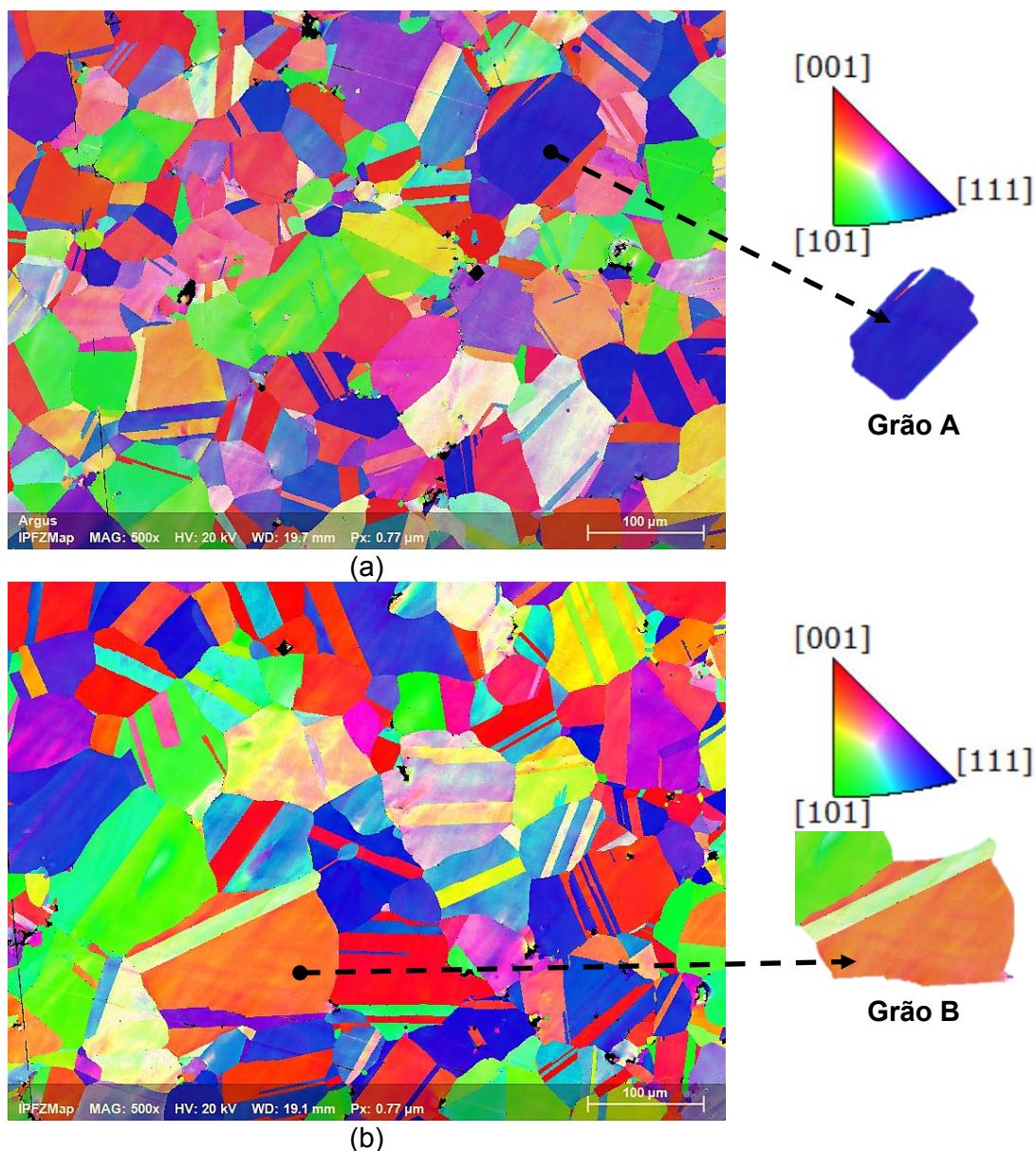


Figura 4.27 – Mapa de polo inverso (IPFZ) da amostra de UNS N07718 e grãos selecionados para análise, sendo (a) Grão A e (b) Grão B.

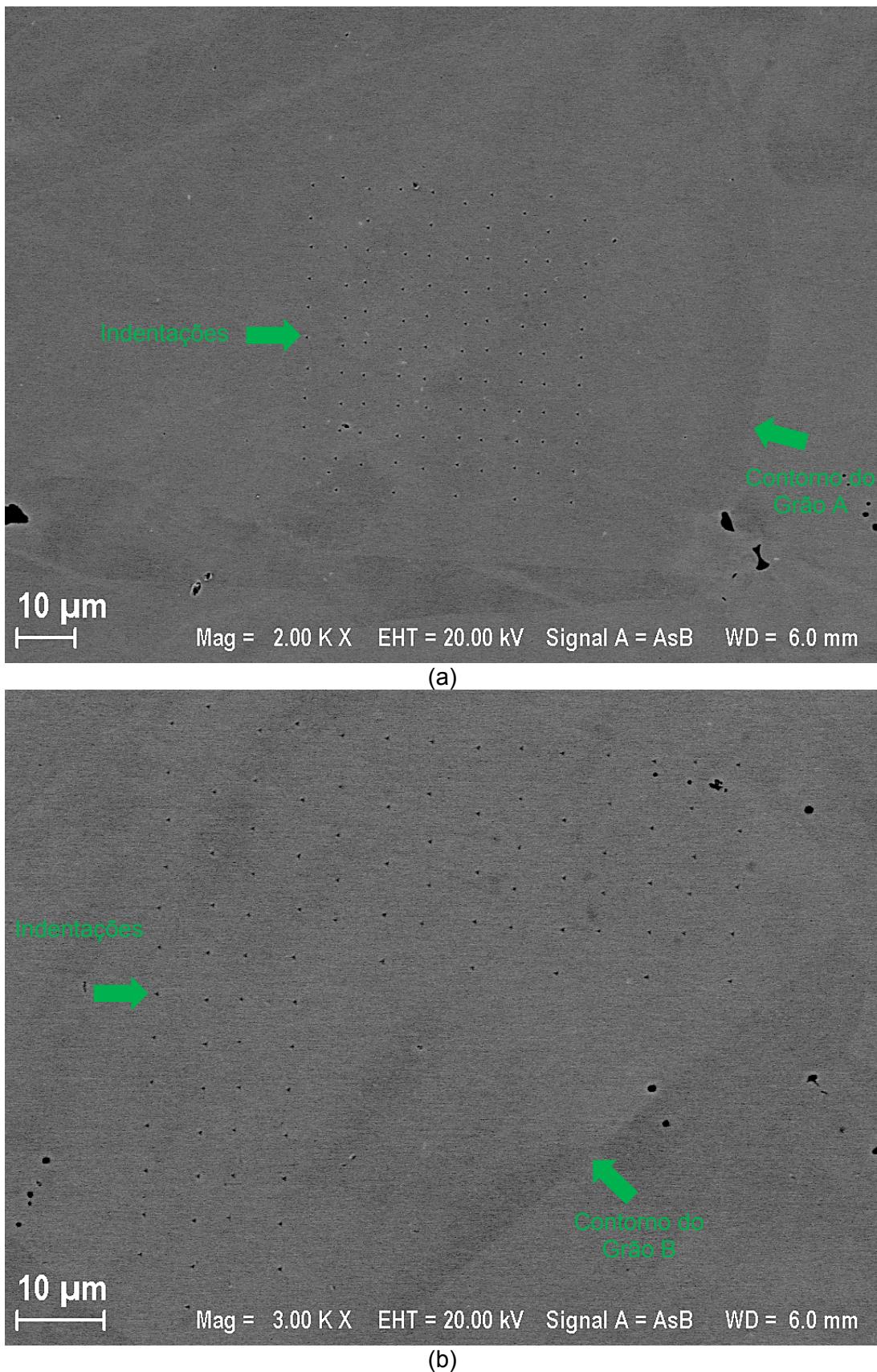


Figura 4.28 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando as indentações nos grãos (a) A e (b) B da amostra de UNS N07718.

A Figura 4.29 mostra as curvas LD das indentações realizadas com e sem permeação de hidrogênio nos grãos A e B para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min. Para a taxa de carregamento de 15 mN/min, com a permeação de H, observa-se uma tendência de aumento da profundidade máxima de penetração somente para o grão B. Para a taxa de carregamento de 5 mN/min, observou-se que o hidrogênio aumentou a profundidade máxima de penetração para ambos os grãos. Este resultado indica que nas condições deste ensaio, as propriedades mecânicas do grão B, com o maior fator de Schmid, ou seja, com maior propensão à deformação plástica, são mais influenciadas pelo hidrogênio do que as do grão A. Este comportamento é confirmado pelos resultados mostrados na Fig. 4.30.

Os valores de HIT, EIT, Welast e Wplast podem ser vistos nas Fig. 4.30 e 4.31. Para a nanodureza HIT se observou um efeito negativo do hidrogênio para todas as condições, exceto para os valores medidos com taxa de carregamento de 15 mN/min no grão A. Este resultado é condizente com a teoria de blindagem por hidrogênio (*hydrogen shielding*), que estabelece que menores taxas de deformação em atmosferas de hidrogênio possuem maior probabilidade de levar ao amolecimento do material (*hydrogen softening*). Ainda na Fig. 4.30, observando os valores de HIT medidos ao ar, nota-se que o maior fator de Schmid do grão B se traduz como uma maior facilidade em se deformar plasticamente, levando a valores maiores de profundidade de penetração e a menores de nanodureza do que as observadas no grão A. Entretanto, esta diferença só foi proeminente para a taxa de carregamento de 5 mN/min, o que indica a uma relação entre as propriedades mecânicas da amostra de UNS N07718 e taxa de deformação do ensaio.

Para os valores médios de EIT, em todas as condições testadas, a permeação de hidrogênio não resultou em qualquer alteração estatisticamente significativa (Fig. 4.30b).

As Figuras 4.31a e 4.31b mostram os valores médios de Welast e Wplast, respectivamente (intervalos de confiança 95 %). Observou-se uma diminuição significativa na elasticidade e um aumento na plasticidade em todas as condições testadas.

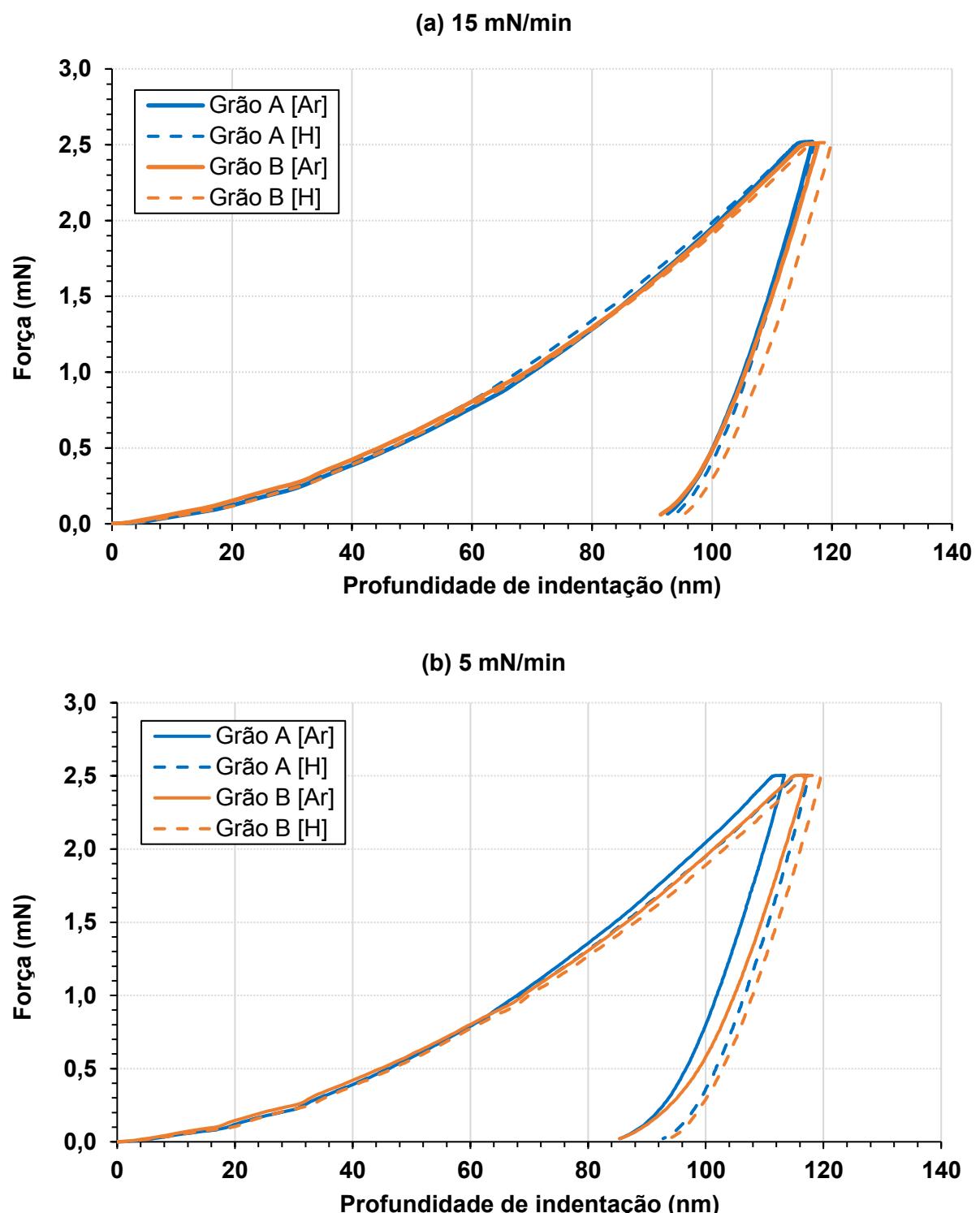


Figura 4.29 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação, obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min; o grão A tem o menor e o grão B o maior fator de Schmid.

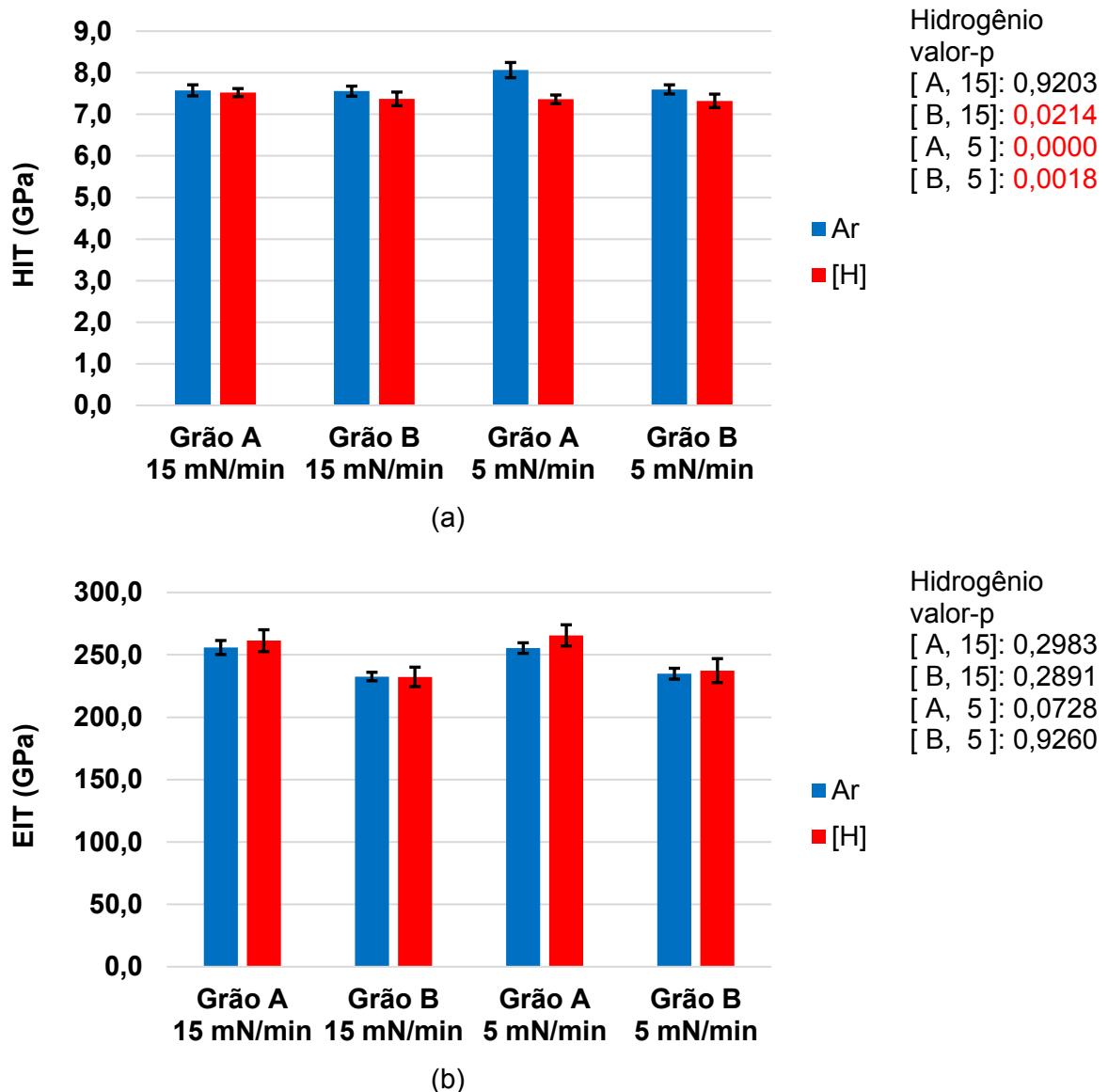


Figura 4.30 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min; o grão A tem o menor e o grão B o maior fator de Schmid.

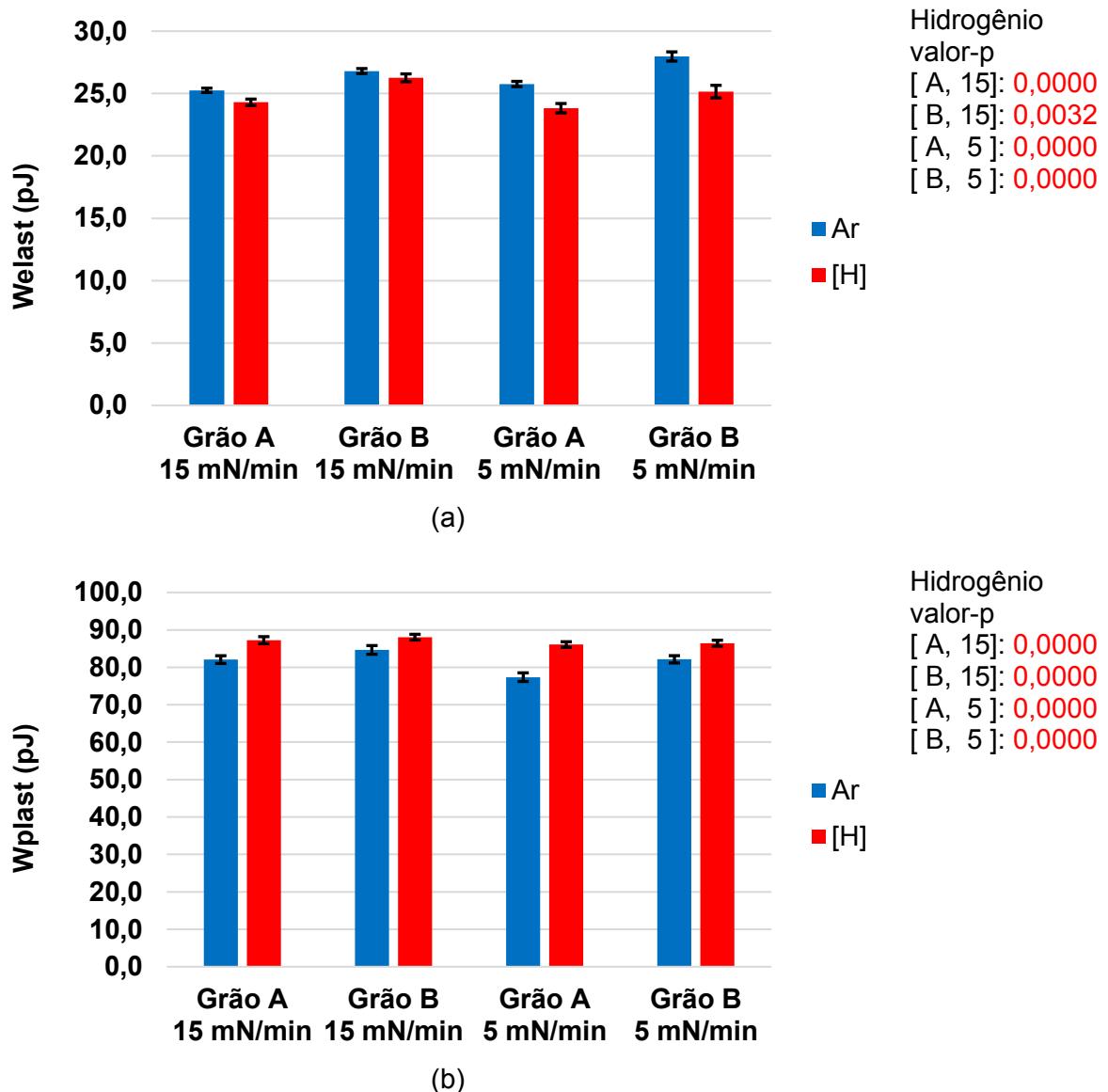


Figura 4.31 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de UNS N07718 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min; o grão A tem o menor e o grão B o maior fator de Schmid.

Tendo em vista que este ensaio teve como objetivo avaliar o efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do UNS N07718, conclui-se que nas condições avaliadas, o UNS N07718 na direção avaliada é suscetível à fragilização por hidrogênio, especialmente em menores taxas de carregamento.

4.7. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel monocristalina CMSX-4 em diferentes taxas de carregamento.

A direção cristalográfica da amostra de CMSX-4 é mostrada na Fig. 4.32. Todas as indentações foram realizadas em uma direção cristalográfica entre as direções [001] e [101].

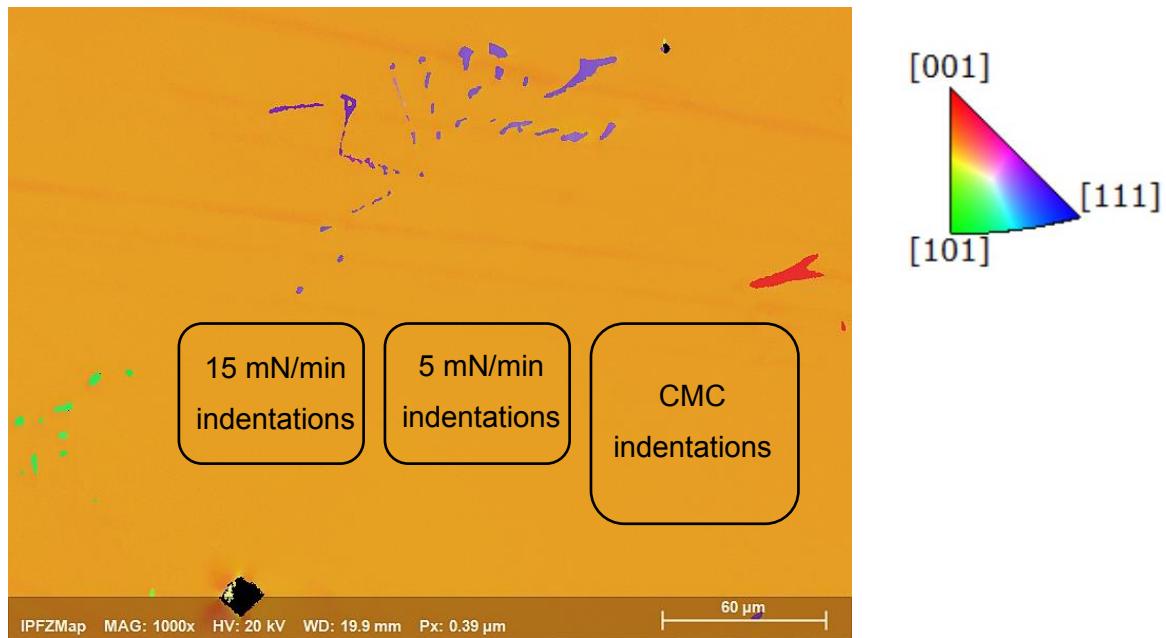


Figura 4.32 – Mapa de polo inverso (IPFZ) da amostra de CMSX-4 e regiões indentadas.

As Figuras 4.33 e 4.34 mostram as curvas LD resultantes de ensaios de nanoindentação utilizando o perfil de carregamento com taxa de 5 mN/min e o perfil de carregamento do tipo CMC, respectivamente. Essas curvas correspondem à média de todas as curvas obtidas para cada condição de ensaio. De acordo com as Figs. 4.33 e 4.34, com a permeação de hidrogênio foi observada uma tendência de aumento da profundidade máxima de penetração e no valor final da profundidade de penetração, em $F = 0$. Entretanto, comparando as profundidades máximas com e sem hidrogênio, observou-se que os aumentos de 1,4 nm (1,2 %), 1,2 nm (1,0 %) e 1,9 nm (1,2 %) para os perfis 15 mN/min, 5 mN/min e CMC, respectivamente, são pouco expressivos.

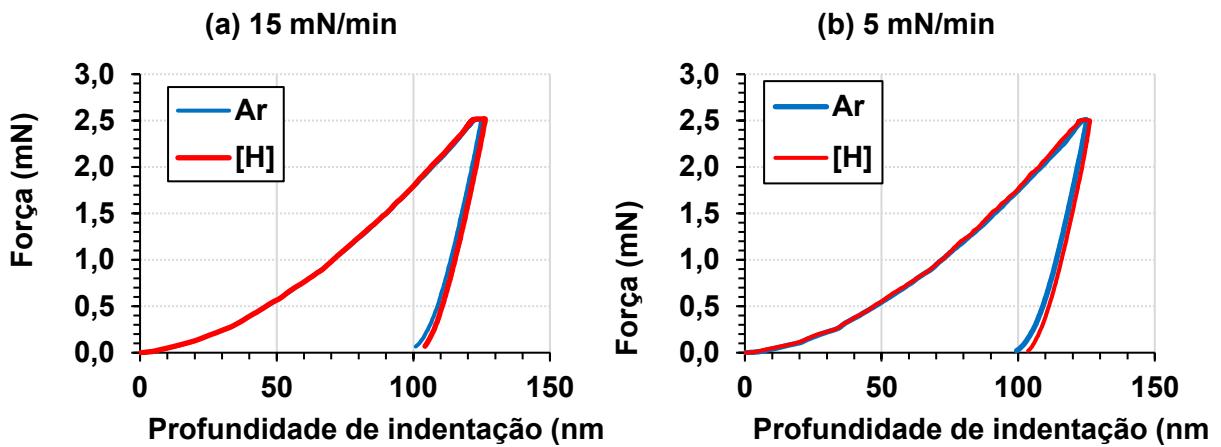


Figura 4.33 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação, obtidos na amostra de CMSX-4, para as taxas de carregamento de (a) 15 mN/min e (b) 5 mN/min.

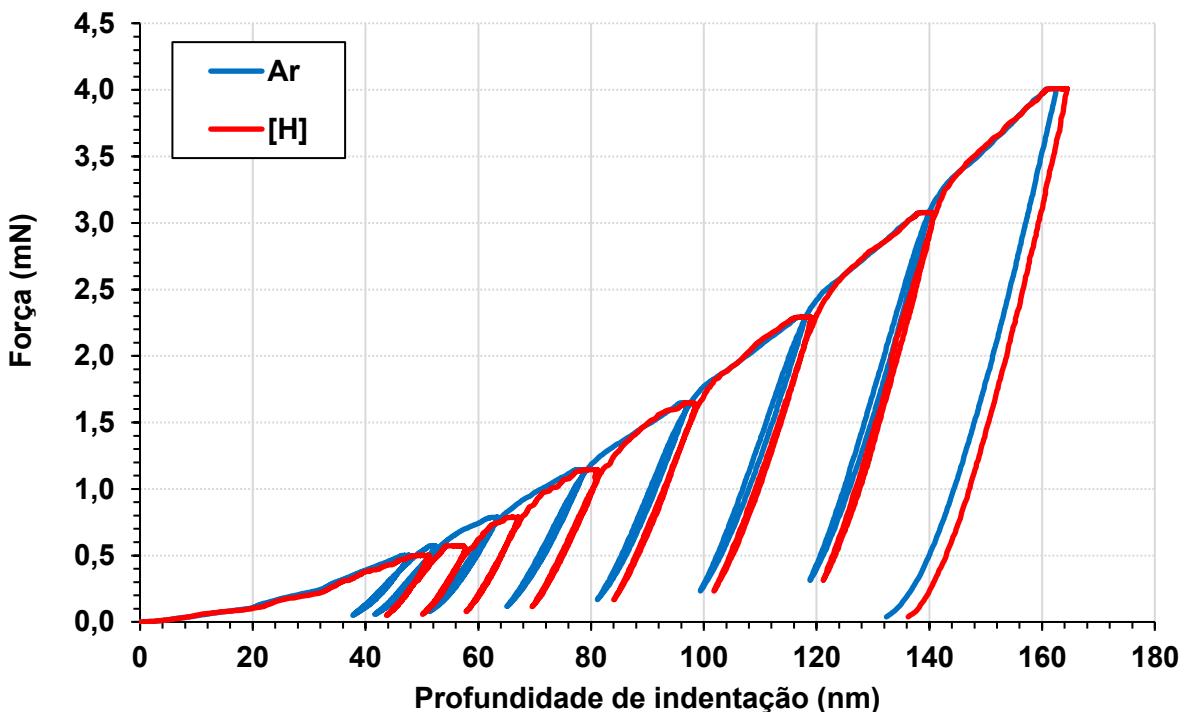


Figura 4.34 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação, obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil CMC.

Os valores HIT, EIT, Welast e Wplast para as indentações com taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min são mostrados nas Figs. 4.35 e 4.36, respectivamente. Nestas figuras, também foi mostrado o resultado do teste U de Mann-Whitney. As Figuras 4.35a e 4.35b mostram os valores médios e intervalos de confiança (95 %) de HIT e EIT,

respectivamente. O teste de U Mann-Whitney resultou em um valor-p maior que 0,5, indicando que o hidrogênio não causou efeitos estatisticamente significativos nos valores de HIT e EIT.

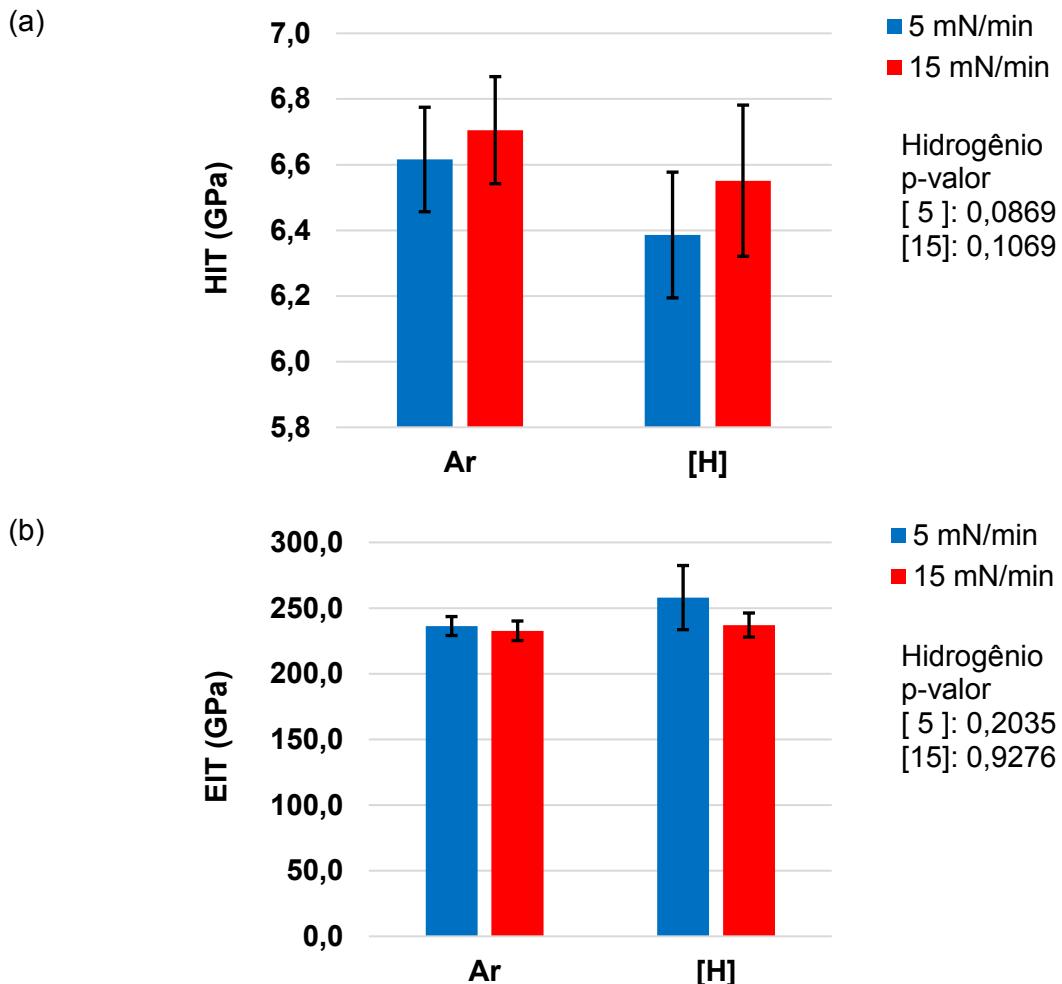


Figura 4.35 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de CMSX-4 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.

As Figuras 4.36a e 4.36b mostram os valores médios e intervalos de confiança (95 %) de Welast e Wplast, respectivamente. Observou-se que o hidrogênio levou a uma redução do trabalho elástico de 0,7 pJ (2,6 %) e 2,2 pJ (9,0 %) para as taxas de carregamento 15 mN/min e 5 mN/min, respectivamente. Por outro lado, a presença do hidrogênio causou um aumento no trabalho plástico de 5,2 pJ (5,4 %) e 6,8 pJ (7,2 %) para as taxas de carregamento 15 mN/min e 5 mN/min, respectivamente.

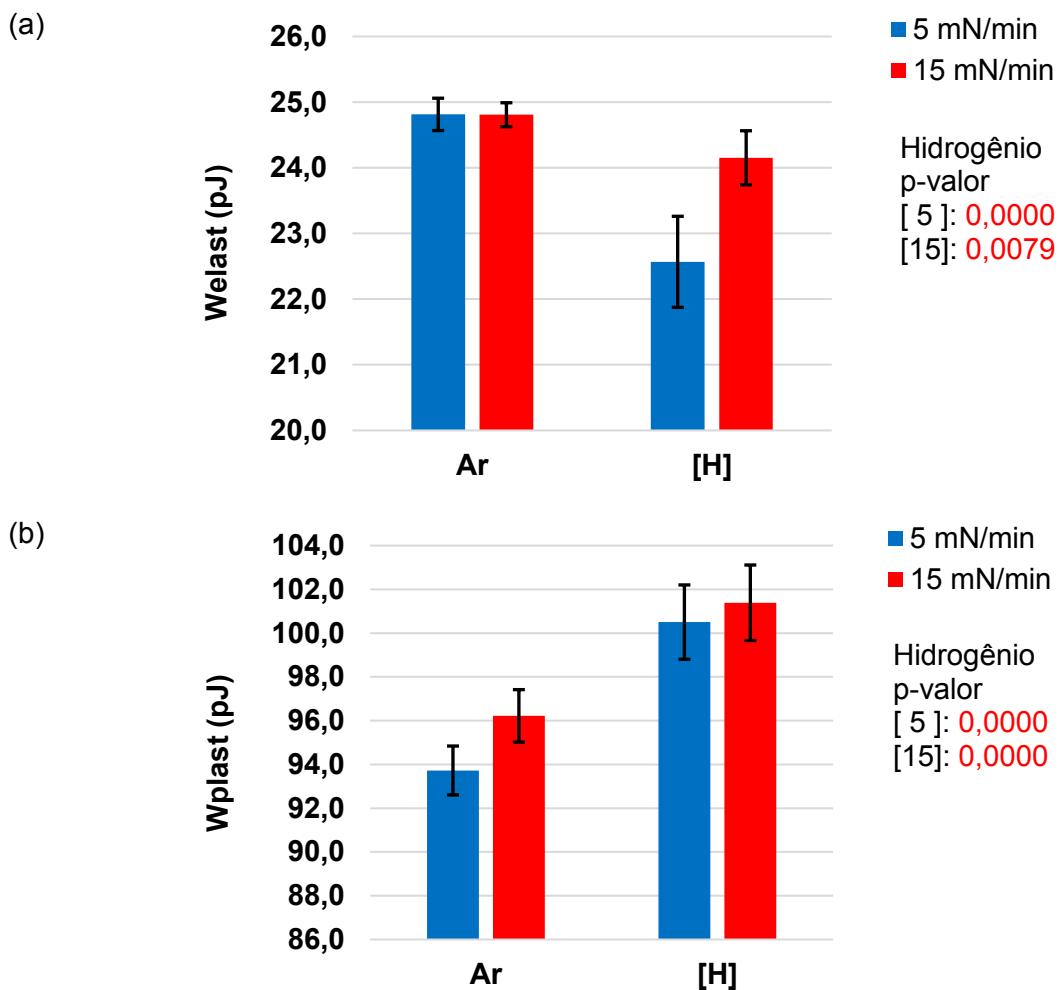


Figura 4.36 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de CMSX-4 para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min.

As Figuras 4.37a e 4.37b mostram os valores médios e intervalos de confiança (95 %) por patamar de HIT e EIT, respectivamente, medidos por meio do perfil de carregamento CMC. Nesta figura, observa-se que a presença do hidrogênio não provocou efeitos estatisticamente significativos nos valores de HIT e de EIT. Vale ressaltar que para HIT somente o segundo descarregamento apresentou uma diferença estatisticamente significativa (valor-p = 0,0433) entre os valores observados ao ar e com permeação de hidrogênio. Na presença de hidrogênio, o valor do parâmetro HIT foi 21 % menor.

As Figuras 4.38a e 4.38b mostram os valores médios e intervalos de confiança (95 %) por patamar de Welast e Wplast, respectivamente. Observou-se uma redução significativa na elasticidade em todos os patamares e um aumento significativo na plasticidade nos dois primeiros patamares. Assim sendo, pode-se concluir que existe uma tendência de redução da elasticidade com a permeação de hidrogênio, mas não há uma tendência definida de redução ou aumento da plasticidade.

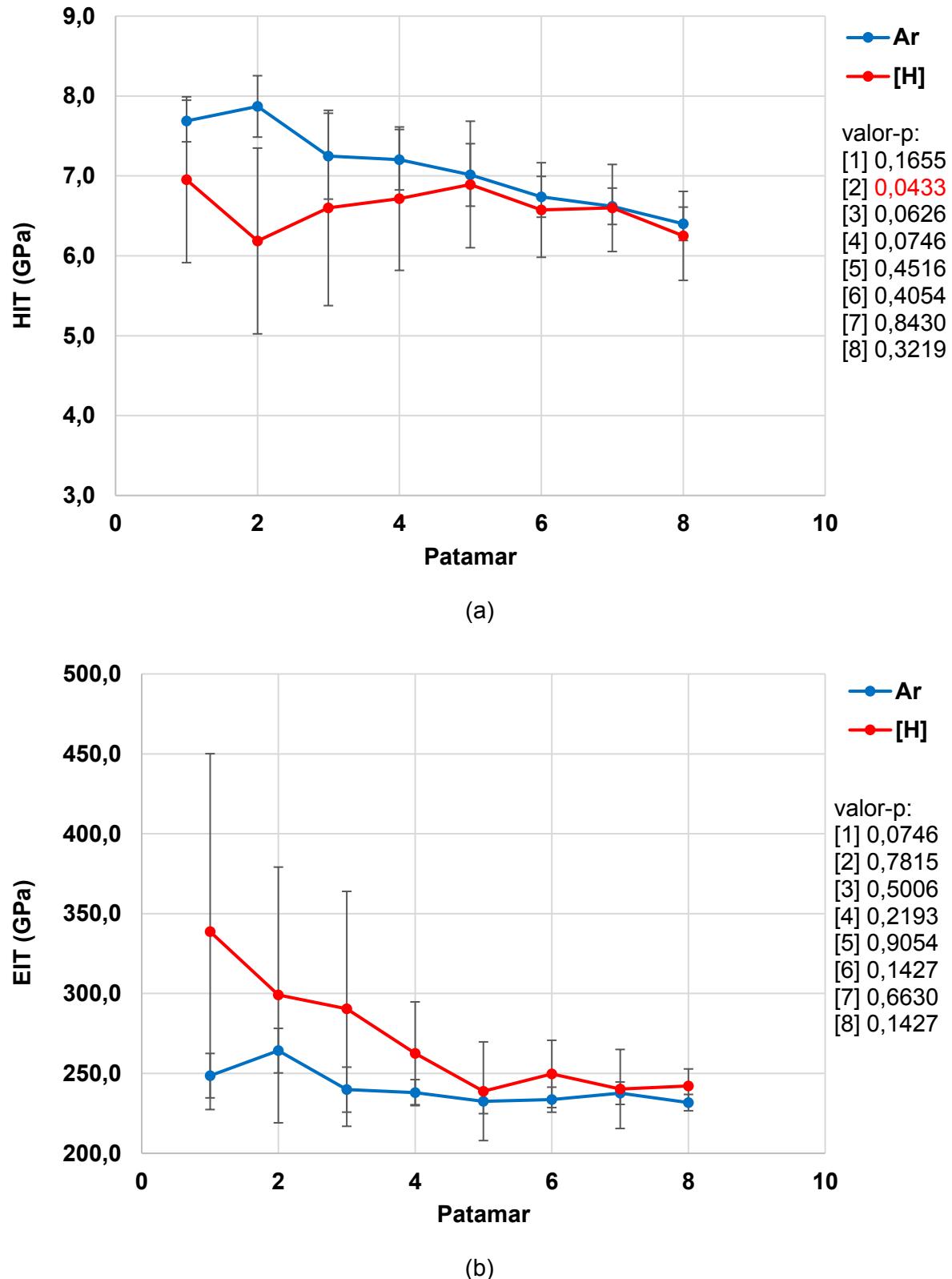


Figura 4.37 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil CMC.

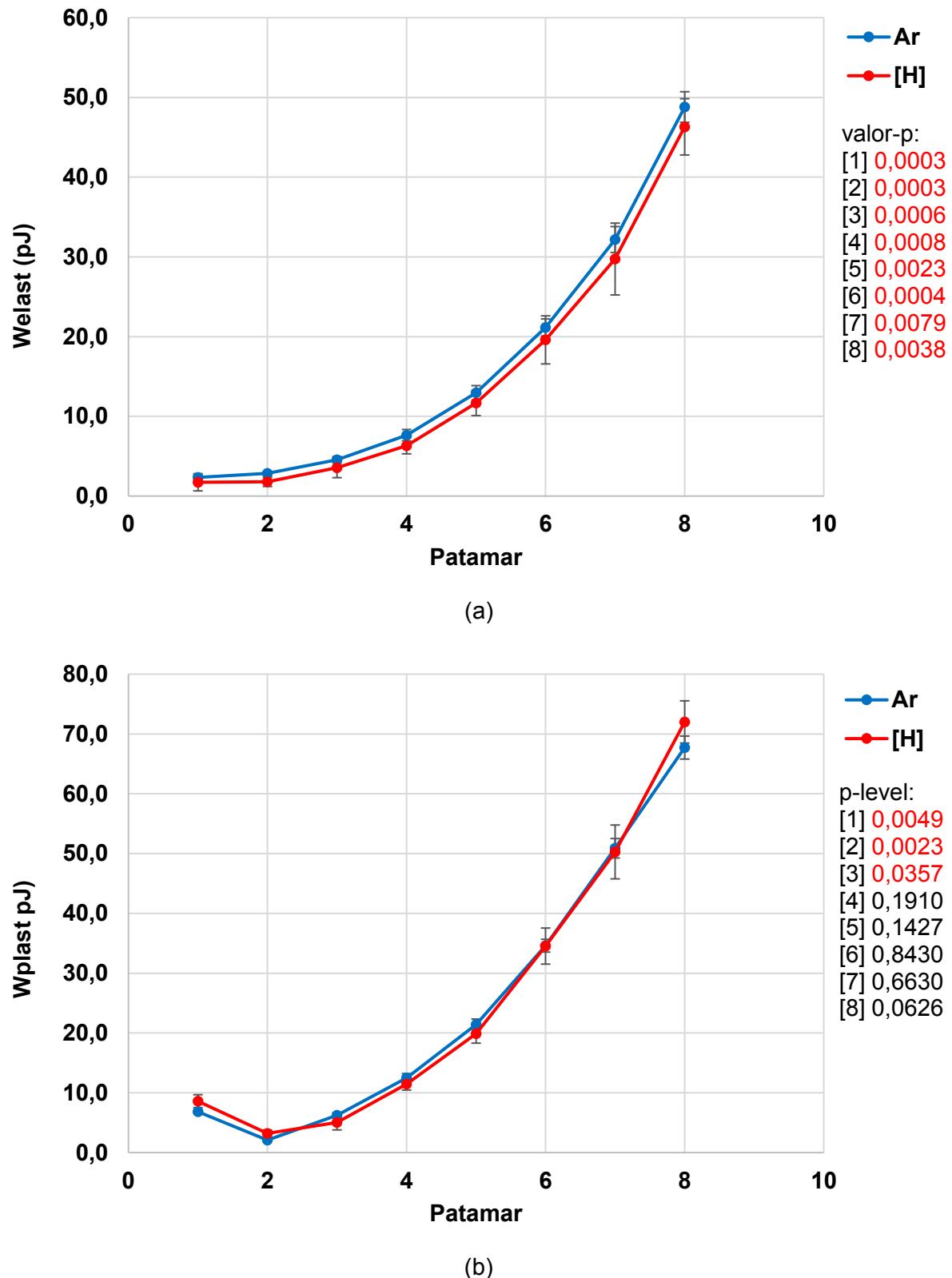


Figura 4.38 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil CMC.

As diferenças relativas entre os parâmetros Welast e Wplast obtidos ao ar e com hidrogênio são mostradas na Fig. 4.39.

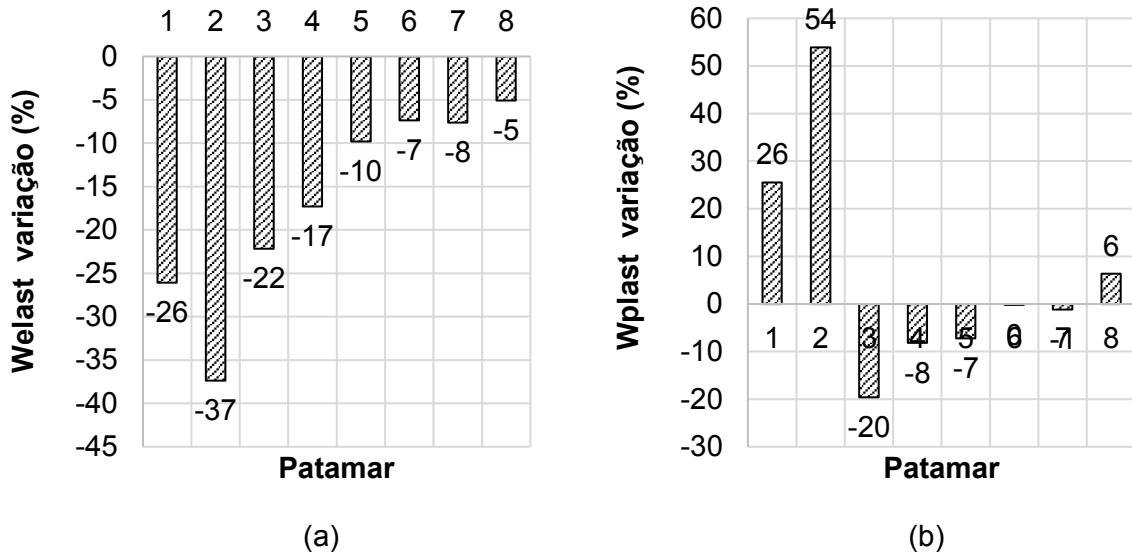


Figura 4.39 – Diferença relativa entre os valores de (a) Welast e (b) Wplast obtidos com e sem hidrogênio na amostra de CMSX-4 para o perfil CMC.

4.8. Adaptação da técnica ISL para avaliação do efeito do hidrogênio utilizando nanoindentação instrumentada

As Figuras 4.40 e 4.41 mostram as curvas LD resultantes de ensaios de nanoindentação utilizando o perfil de carregamento com taxa de carregamento de 5 mN/min e o perfil de carregamento do tipo N-ISL, respectivamente. Essas curvas correspondem à média de todas as curvas obtidas para cada condição de ensaio. De acordo com estas figuras, a permeação de hidrogênio provocou uma tendência de aumento da profundidade máxima de penetração. Esta tendência foi mais expressiva para o perfil de carregamento N-ISL. Comparando as profundidades máximas com hidrogênio e ao ar, observou-se um aumento de 3,3 nm (3,3 %) e 9,1 nm (6,9 %) para os perfis 5 mN/min e N-ISL, respectivamente. Esse fato pode ser justificado pelo fato de que a duração do patamar no perfil N-ISL é maior do que no perfil com 5 mN/min, permitindo um maior acúmulo de hidrogênio abaixo da ponta do indentador.

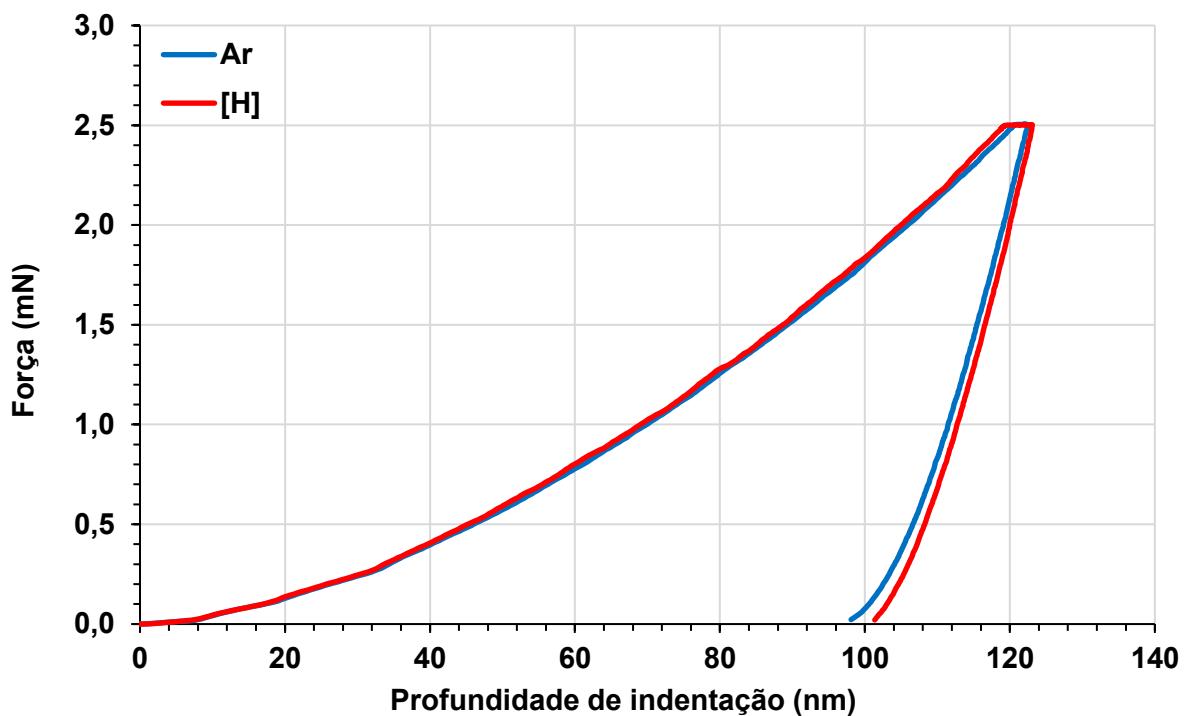


Figura 4.40 – Gráficos de força em função da profundidade de penetração obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil 5 mN/min.

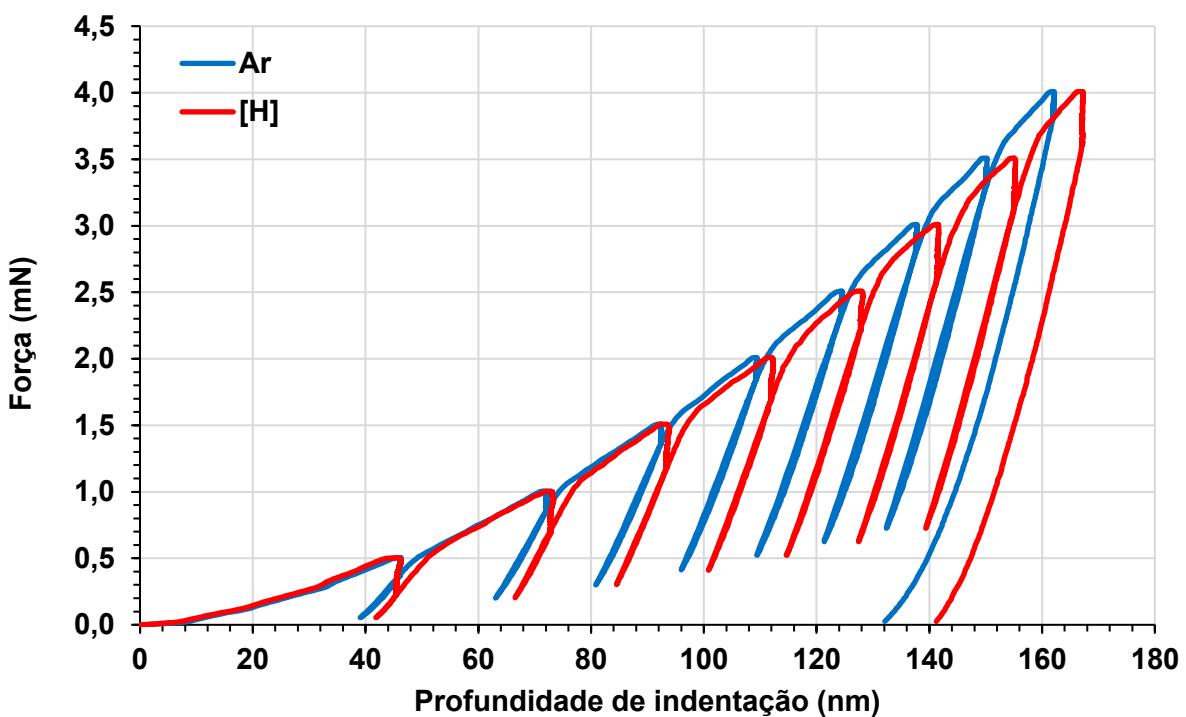


Figura 4.41 – Gráficos de força em função da profundidade de indentação obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.

Os valores HIT, EIT, Welast e Wplast são mostrados nas Figs. 4.42 a 4.43. Nestas figuras, também é mostrado o resultado do teste U de Mann-Whitney.

As Figuras 4.42a e 4.42b mostram os valores médios e intervalos de confiança (95 %) de HIT e EIT, respectivamente. O teste U de Mann-Whitney resultou em um valor-p maior que 0,5, indicando que o hidrogênio não causou efeitos estatisticamente significativos nos valores de HIT, Fig. 4.42a. Além disso, a repetibilidade associada aos valores de HIT é semelhante nas duas condições testadas.

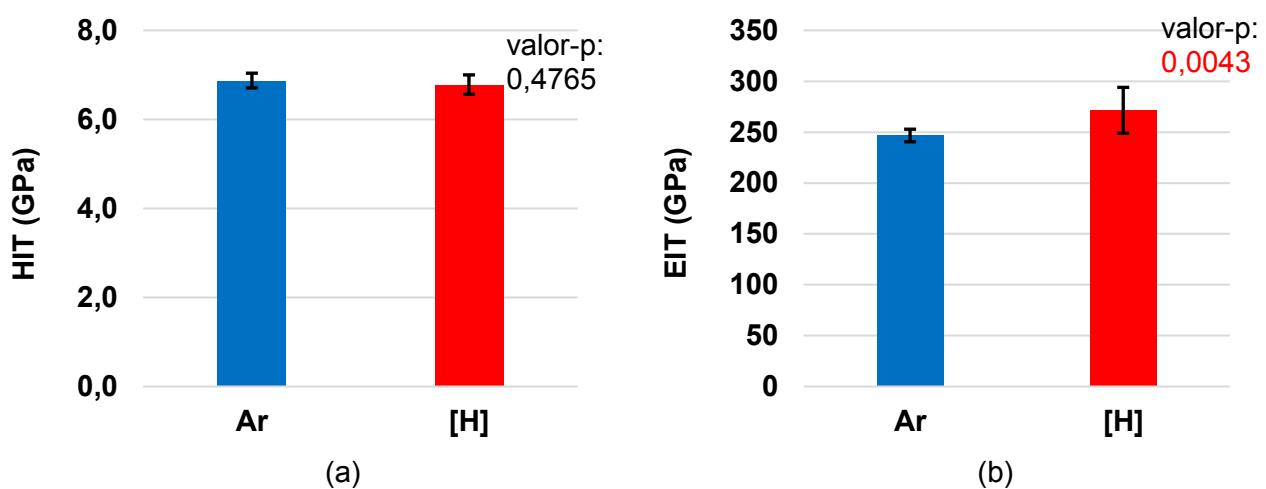


Figura 4.42 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil de 5 mN/min.

A Figura 4.42b mostra que o hidrogênio produziu efeitos estatisticamente significativos e positivos (+10,0 %) nos valores de EIT ($p = 0,0043$). A permeação de hidrogênio também levou a uma menor repetibilidade dos valores de EIT, pois o intervalo de confiança foi 3,6 vezes maior quando comparado ao obtido ao ar. Sofronis and Birnbaum (1995) relataram que o H pode aumentar o módulo de cisalhamento. No entanto, no presente trabalho, o aumento observado no valor de EIT na presença de hidrogênio foi de 10 %. Esta variação pode ser atribuída à incerteza de medição deste parâmetro. O aumento do módulo de elasticidade também foi evidenciado no trabalho de Basa *et al.* (2012), que relataram que não se sabe ao certo se este aumento está relacionado à presença de hidrogênio ou se está dentro da faixa da incerteza de medição.

As Figuras 4.43a e 4.43b mostram os valores médios e intervalos de confiança (95 %) de Welast e Wplast, respectivamente. Observou-se que a presença de hidrogênio reduziu em 1,6 pJ (6,6 %) o trabalho elástico e aumentou em 5,2 pJ (5,6 %) o trabalho plástico. Esse fato pode ser responsável pelo aumento do módulo de Young da liga CMSX-4 e o aumento da plasticidade é indicativo do fenômeno conhecido como blindagem por hidrogênio.

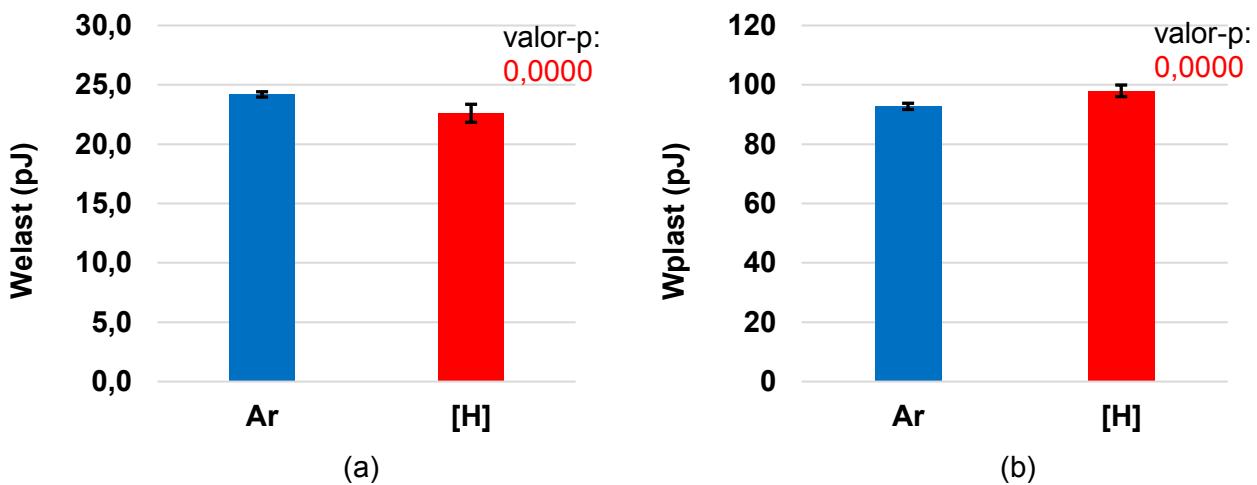


Figura 4.43 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de Welast e Wplast obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil de 5 mN/min.

As Figuras 4.44a e 4.44b mostram os valores médios e intervalos de confiança (95 %) por patamar de HIT e EIT, respectivamente, medidos por meio do perfil de carregamento N-ISL. Foi observada uma diminuição estatisticamente significativa no HIT com a carga de hidrogênio em todas as etapas (Fig. 4.44a). Ainda na Fig. 4.44, pode-se observar que o efeito do hidrogênio foi maior em forças menores. A permeação de hidrogênio também levou a uma menor repetibilidade dos valores de HIT, pois o intervalo de confiança foi 1,7 vezes maior quando comparado ao obtido ao ar. A Figura 4.46b mostra que os valores médios do EIT não exibem uma tendência definida quando as duas condições são comparadas. Na maioria dos patamares, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas, exceto para o patamar 8.

As Figuras 4.45a e 4.45b mostram os valores médios e intervalos de confiança (95 %) por patamar de Welast e Wplast, respectivamente. Observou-se uma diminuição significativa na elasticidade e um aumento na plasticidade. A Figura 4.45a mostra que o hidrogênio reduziu a elasticidade. A permeação de hidrogênio também levou a uma menor repetibilidade dos valores de Welast, pois o intervalo de confiança foi 2,6 vezes maior quando comparado ao obtido ao ar. Os valores de Wplast (Fig. 4.45b) exibem uma tendência de aumento com a permeação de hidrogênio. Na maioria dos patamares, foram observadas diferenças estatisticamente significativas nos valores de Wplast, com exceção dos patamares 2 e 3. O hidrogênio levou ainda a uma menor repetibilidade dos valores de Wplast, pois o intervalo de confiança médio foi 1,9 vezes maior quando comparado ao obtido sem hidrogênio.

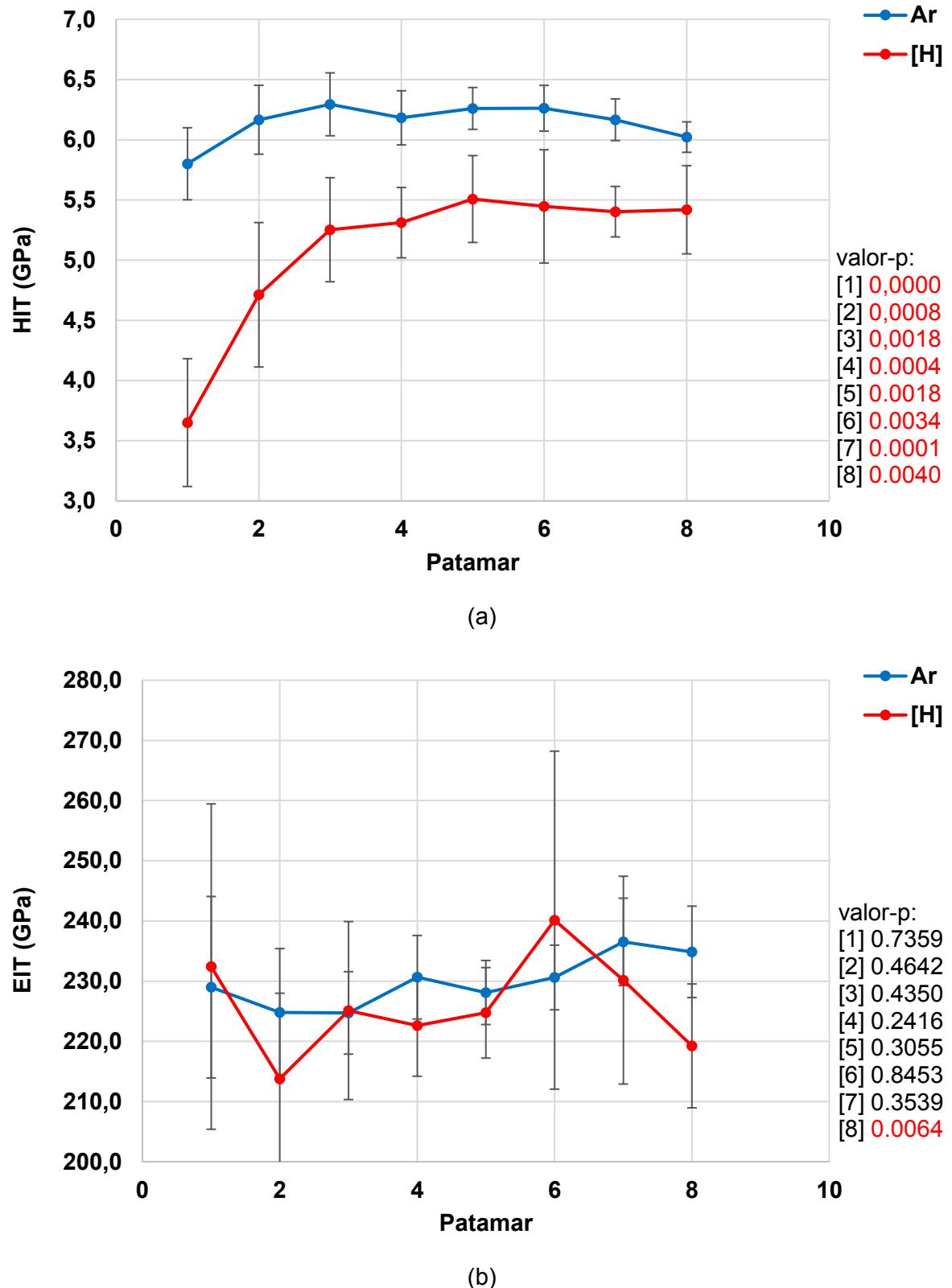


Figura 4.44 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) HIT e (b) EIT obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.

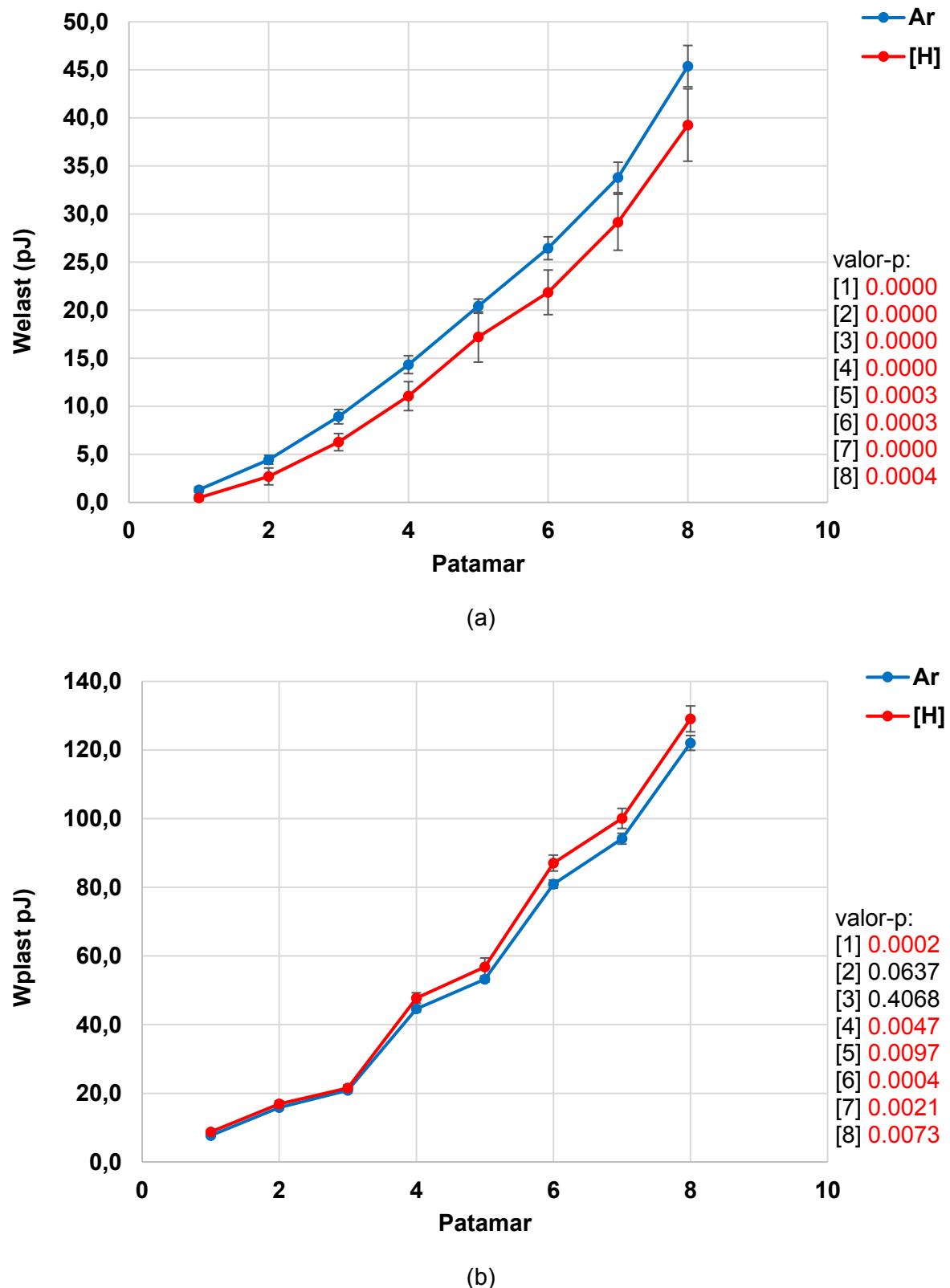
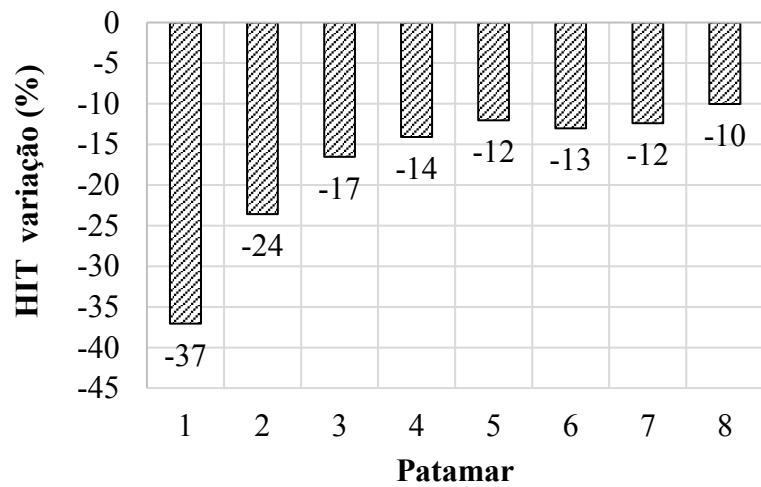


Figura 4.45 – Valores médios e intervalos de confiança (95 %) de (a) Welast e (b) Wplast obtidos na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.

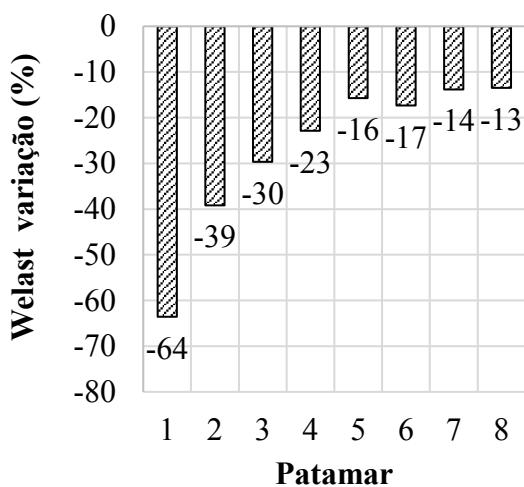
As diferenças relativas ($D\%$) entre os parâmetros HIT, EIT, Welast e Wplast obtidos ao ar e com hidrogênio foram calculadas pela Eq. (1). Esses resultados são mostrados na Fig. 4.46.

$$D\% = 100\% \times \frac{D_{[H]} - D_{ar}}{D_{ar}} \quad (4.1)$$

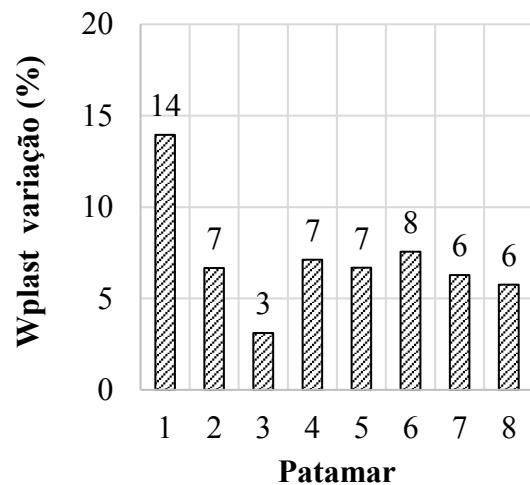
Na Equação (4.1), $D_{[H]}$ representa o valor do parâmetro obtido com hidrogênio e $D_{[ar]}$ representa o valor do parâmetro obtido ao ar.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.46 – Diferença relativa entre os valores de (a) HIT, (b) Welast e (c) Wplast obtidos com e sem hidrogênio na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.

A Figura 4.47 mostra as reduções de força para o primeiro patamar para as indentações realizadas na amostra de CMSX-4 ao ar e com H. A redução de força foi calculada com base na diferença entre a força máxima do patamar (força de *setpoint*) e a força medida após 45 s de controle de deslocamento. Por sua vez, a Fig. 4.48 mostra a redução de força e os intervalos de confiança (95 %) por patamar.

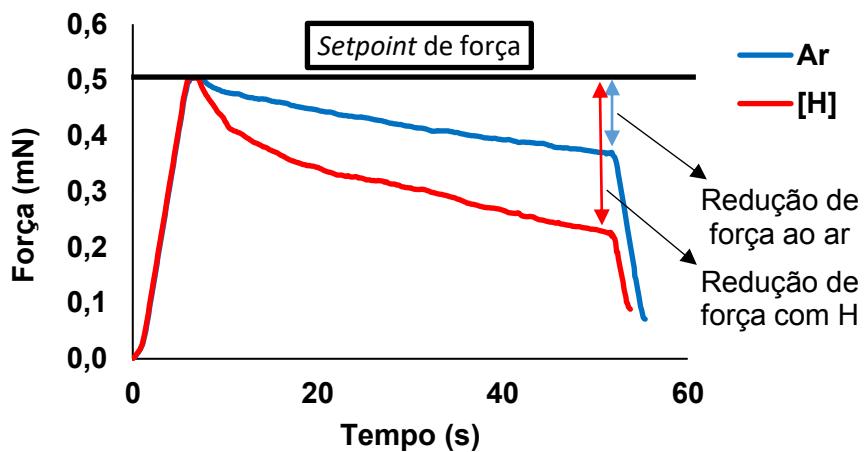


Figura 4.47 – Valores médios de queda de força no primeiro patamar e intervalos de confiança (95 %) para o perfil N-ISL na amostra de CMSX-4.

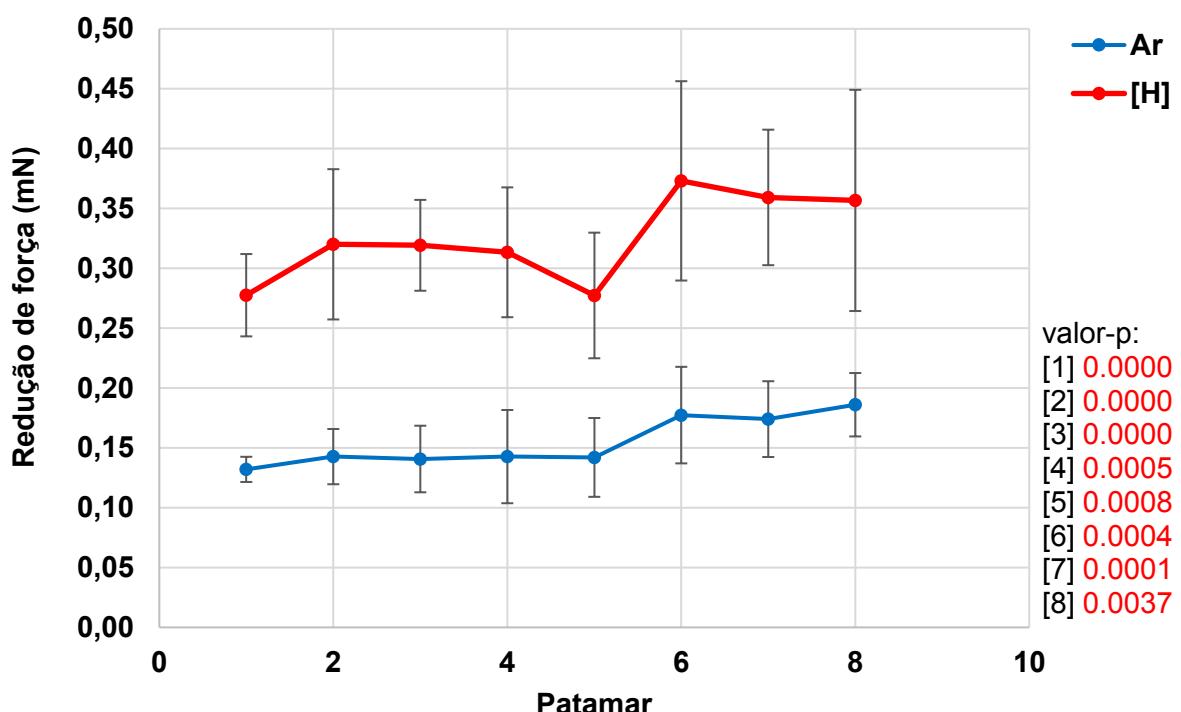


Figura 4.48 – Redução de força por patamar e intervalos de confiança (95 %) na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.

Na Figura 4.48 observa-se que existem diferenças estatisticamente significativas entre os valores de redução de força obtidos com H e ao ar na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL. Além disso a presença de hidrogênio reduziu a repetibilidade dos valores de redução de força para todos os patamares. Por sua vez, a Fig. 4.49 mostra que diferença relativa entre os valores de redução de força foi de pelo menos 92 % no oitavo patamar. A redução de força foi o parâmetro mais influenciado pela permeação de hidrogênio.

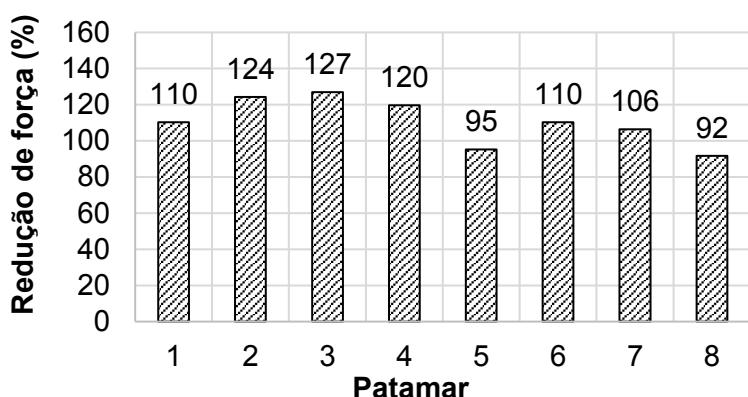


Figura 4.49 – Diferença relativa entre os valores de redução de força obtidos com hidrogênio e ao ar na amostra de CMSX-4 para o perfil N-ISL.

A direção cristalográfica da amostra de CMSX-4 é mostrada na Fig. 4.50. Todas as indentações foram realizadas em uma direção cristalográfica entre as direções [001] e [101], sendo essa a direção cristalográfica mais macia. Por sua vez, o diagrama de fator de Schmid por direção cristalográfica em monocrstais de Ni submetidos a indentações esféricas apresentado por Zhang *et al.* (2017) na Fig. 4.50c mostra que a direção com maior fator de Schmid em monocrstais de Ni submetidos a indentações em uma direção intermediária entre as direções [001] e [101].

Conforme visto na seção 4.5, dois mecanismos importantes foram estabelecidos para o HELP: (1) o hidrogênio acentua o deslizamento planar estabilizando o componente em cunha das discordâncias e (2) o hidrogênio facilita a movimentação das discordâncias, blindando os campos de tensão elástica entre as mesmas (NIBUR; BAHR; SOMERDAY, 2006). O primeiro está associado ao endurecimento e o segundo ao amolecimento. Entretanto, ambos estão relacionados ao efeito do hidrogênio na separação entre duas discordâncias parciais. Cada parcial é submetida a duas forças: a repulsão devido à interação elástica entre as discordâncias e entre discordâncias e outros obstáculos, e a atração devido à energia de falha de empilhamento (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008). Além disso, duas discordâncias parciais podem se recombinar, eliminando os componentes em

cunha opostos de cada discordância parcial de Shockley, formando uma única discordância em hélice.

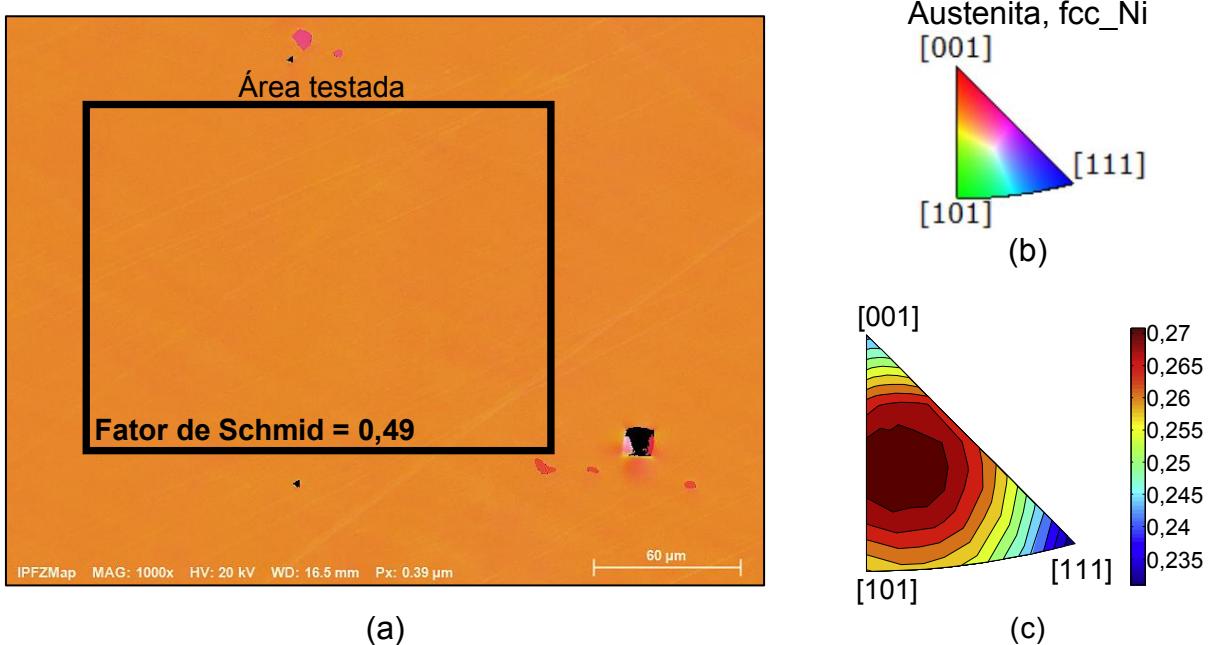


Figura 4.50 – (a) Mapa de polo inverso (IPFZ) da amostra de CMSX-4, (b) legenda de cores para a Fig. 4.50a e (c) diagrama de fator de Schmid (ZHANG *et al.*, 2017).

Durante o deslizamento cruzado, as discordâncias que produzem a deformação devem, necessariamente, mudar de um plano de deslizamento para outro. Esta mudança de um plano para outro só ocorre para discordâncias em hélice. As discordâncias em cunha têm seu vetor Burgers normal às suas linhas de movimentação. Como o plano de deslizamento ativo deve conter o vetor Burgers e a linha de deslizamento, as discordâncias em cunha são limitadas a se moverem em um único plano de deslizamento. As discordâncias em hélice, com seus vetores Burgers paralelos às linhas de movimentação, são capazes de se mover em qualquer plano que passe pela linha de deslizamento (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008).

Barnoush and Vehoff (2008) mostraram que a redução na energia de falha de empilhamento pelo hidrogênio induz a um aumento da distância de equilíbrio (ED) de discordâncias parciais, o que aumenta a tendência de as discordâncias permanecerem no mesmo plano de deslizamento. Este é o mecanismo atuante no modelo de HELP em modo 1.

Lee *et al.* (2014) argumentaram que o endurecimento induzido por hidrogênio é bem conhecido e por ser atribuído ao endurecimento por solução sólida (como *dislocation dragging* ou *pinning*) ou à diminuição da capacidade das discordâncias realizarem o deslizamento cruzado (deslizamento planar acentuado por hidrogênio ou, do inglês, *H-enhanced slip planarity*), mas poucas pesquisas de nanoindentação foram realizadas sobre o amolecimento

induzido por hidrogênio. Experimentos de nanoindentação e TDS (*thermal desorption spectroscopy*) realizados por Zhao *et al.* (2015) em um aço de baixo carbono mostraram uma relação entre o teor de hidrogênio e o comportamento de endurecimento/amolecimento. O maior teor de hidrogênio obtido por carregamento eletroquímico (solução 1 N de H_2SO_4 1 N por 24 h sob uma densidade de corrente constante de 100 mA/cm^2) causou endurecimento, enquanto o menor teor de hidrogênio obtido por carregamento a gás ($300\text{ }^\circ\text{C}$ sob pressão constante de 15 MPa de H_2 gasoso por 72 h) levou ao amolecimento. Zhao *et al.* (2015) salienta que o aumento da mobilidade das discordâncias em hélice em atmosferas com baixo teor de hidrogênio leva ao amolecimento, mas com o aumento do teor de hidrogênio, as atmosferas de hidrogênio se intensificam em torno das discordâncias, aumentando a tensão necessária para a ocorrência de deformação plástica, causando o endurecimento.

No presente trabalho, os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas locais de uma superliga de Ni monocristalina (CMSX-4) foram investigados usando dois perfis de carregamento com permeação eletroquímica *in situ* de hidrogênio. Ambos os perfis mostraram uma redução nos valores de W_{elast} e um aumento nos valores W_{plast} na presença de hidrogênio. A técnica N-ISL permitiu observar variações nos valores de HIT sem variações nos valores de EIT. O amolecimento observado com o perfil N-ISL é um indicativo de HELP. Uma tendência semelhante foi observada por (TOMATSU; MIYATA; OMURA, 2016) em metais CFC, testados usando nanoindentação em baixas taxas de deformação e permeação eletroquímica de hidrogênio. Estes autores atribuíram o comportamento de amolecimento ao efeito de blindagem.

Uma blindagem por hidrogênio nas interações elásticas entre os campos elásticos de curto alcance das discordâncias foi proposta por Birnbaum e Sofronis (1994) e considera que o acúmulo de hidrogênio em torno das discordâncias diminui os campos locais de tensão das discordâncias e solutos que atuam como barreiras ao movimento da discordância. Devido à diminuição do campo de tensão, há uma redução na energia de interação entre discordâncias e entre discordâncias e outros obstáculos elásticos, o que leva a uma redução na tensão necessária para que as discordâncias interajam, podendo ou não se recombinar em discordâncias em hélice, e contornem um obstáculo. Portanto, as discordâncias se moverão em tensões mais baixas em comparação com as necessárias na ausência de hidrogênio.

Em resumo, o equilíbrio entre as forças apresentado na Fig. 4.51 atua na distância de equilíbrio, modificando a capacidade de uma discordância em um cristal de deslizar para um plano de deslizamento cruzado.

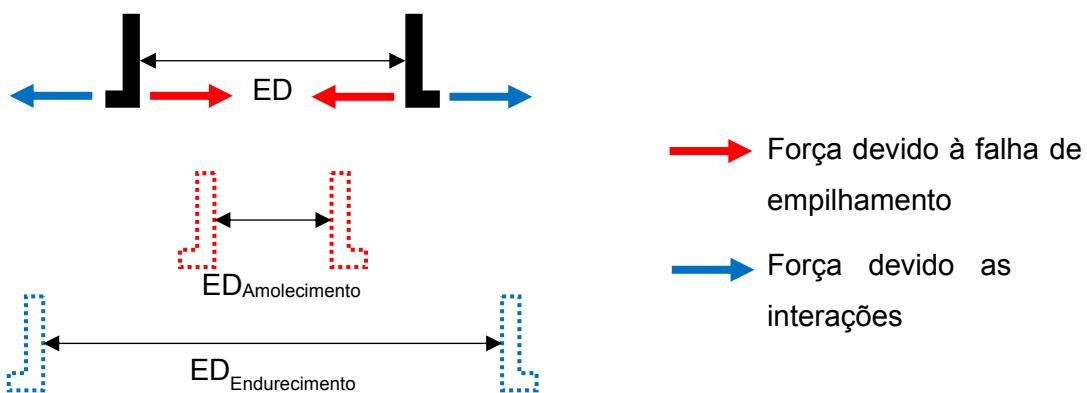


Figura 4.51 – Distância de equilíbrio entre discordâncias parciais.

Lee *et al.* (2014) realizaram ensaios de nanoindentação no aço API X70 de tubulação e observaram uma transição de endurecimento para amolecimento quando um indentador mais agudo foi utilizado. Os autores concluíram que esse efeito de amolecimento foi causado pela blindagem, que leva a um enfraquecimento dos campos elásticos de tensão das discordâncias, aumentando a sua mobilidade. Além disso, embora um efeito de endurecimento tenha sido observado quando um indentador de maior ângulo foi utilizado, os autores apontaram que com uma taxa de carregamento suficientemente lenta para permitir que o hidrogênio migre para as proximidades das discordâncias, o comportamento de amolecimento pode ser alcançado mesmo para indentadores de maior ângulo. Esses resultados revelam que com tempo suficiente para a movimentação do hidrogênio, o efeito de amolecimento ocorrerá em ensaios de nanoindentação. Portanto, é razoável afirmar que a pré-permeação de 1 hora, a permeação *in situ* de hidrogênio com corrente constante de $-1,0 \text{ mA/cm}^2$ e a pausa em posição constante utilizada no presente trabalho permitiu que o hidrogênio fosse acumulado em torno das discordâncias, levando ao amolecimento. Outro indicativo da ocorrência de HELP no presente trabalho é o aumento do trabalho plástico, o que significa um aumento na mobilidade das discordâncias.

Além do amolecimento observado devido à permeação de hidrogênio, com o uso da técnica N-ISL, observou-se uma redução no amolecimento à medida que se aumentava a profundidade de penetração. Isso é explicado pelo fato de que a nanoindentação em monocristais únicos é quase sempre um processo controlado por nucleação de discordâncias. Como o perfil N-ISL exige um tempo de espera no controle de deslocamento a cada patamar, uma região de tensão se desenvolve sob a ponta do indentador, onde o hidrogênio pode se acumular em torno das discordâncias geradas. Assim, nos estágios iniciais da plasticidade da indentação, as discordâncias foram movidas facilmente pelo mecanismo HELP. Portanto, como resultado da HELP, a força aplicada durante o patamar diminui, como pode ser visto na Fig. 4.48. Em maiores profundidades de penetração, a grande densidade de discordâncias

faz com que as mesmas se desloquem curtas distâncias em uma grande zona plástica, acomodando as deformações causadas pela indentação. Neste caso, o hidrogênio pode se mover suficientemente rápido por curtas distâncias e formar atmosferas. Isso causa arrasto (*drag*), o que requer uma tensão maior para que a plasticidade seja continuada (GANGLOFF; SOMERDAY, 2012).

4.9. Resumo dos resultados obtidos

A Tabela 4.1 mostra os valores médios de HIT, EIT, Wplast e Welast obtidos para os aços AISI 4140 (40 HRC), AISI 4137M (33 HRC) e AISI 4130M (25 HRC) com e sem a permeação de hidrogênio. Os resultados que apresentam diferenças estatisticamente significativas foram destacados em vermelho. As teorias de fragilização HEDE e HELP estabelecem que os efeitos predominantes do hidrogênio nos aços estão relacionados a alterações nos valores de dureza e do módulo de elasticidade. Entretanto para aços menos susceptíveis à fragilização ou para condições experimentais menos favoráveis para a ocorrência da mesma, se observou que o primeiro efeito do hidrogênio pode ser uma redução na capacidade de deformação elástica do material.

Tabela 4.1 – Resultados de HIT, EIT, Welast e Wplast para os aços avaliados.

Parâmetro	mN/min	AISI 4140		AISI 4137M		AISI 4130M	
		5	15	5	15	5	15
HIT (GPa)	Ar	5,377	5,644	4,688	4,699	4,038	4,267
	H	6,199	5,954	5,147	4,604	4,057	4,215
EIT (GPa)	Ar	272,633	248,456	251,247	232,501	233,975	243,044
	H	234,750	242,206	221,194	245,034	248,619	255,624
Welast (pJ)	Ar	23,442	22,240	32,137	20,427	19,166	18,770
	H	23,547	22,414	22,313	19,615	20,128	18,784
Wplast (pJ)	Ar	102,536	104,483	106,019	117,446	127,116	127,070
	H	97,158	99,077	110,691	122,119	126,154	129,532

Os valores de HIT exibidos na Tabela 4.1 são melhor apresentados na Fig. 4.52. De forma geral, para os aços AISI 4140 e AISI 4137M foi evidenciada uma tendência de aumento da nanodureza com a permeação de hidrogênio. Entretanto estes efeitos alcançam o nível de confiabilidade de 95 % apenas para a taxa de carregamento de 5 mN/min. Por sua vez, para o aço AISI 4130M nenhum efeito, estatisticamente significativo, do hidrogênio foi observado nos valores de nanodureza.

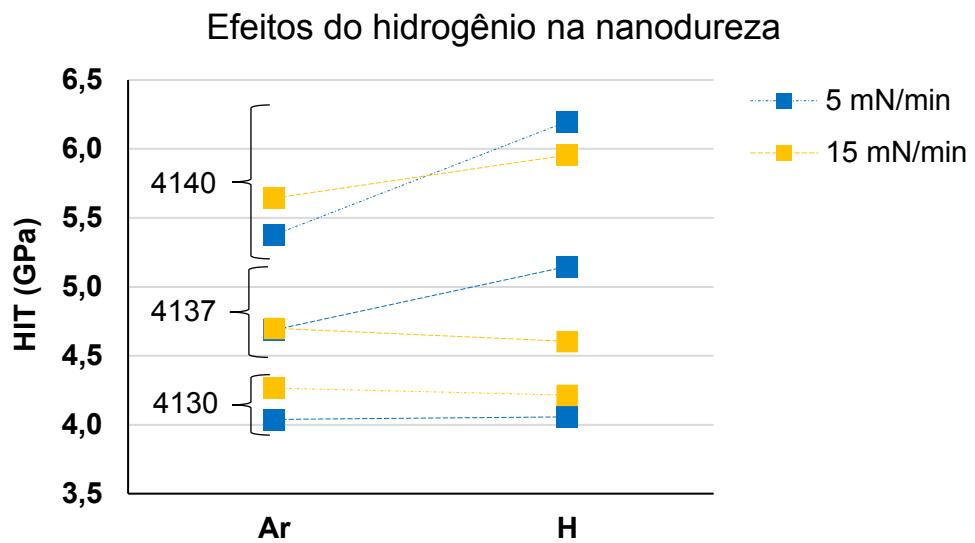


Figura 4.52 – Efeito do hidrogênio na nanodureza dos aços AISI 4140, AISI 4137M e AISI 4130M.

No mapa mental apresentado na Fig. 4.53 pode-se observar o efeito do hidrogênio na nanodureza de todos os aços e ligas avaliados no presente trabalho.

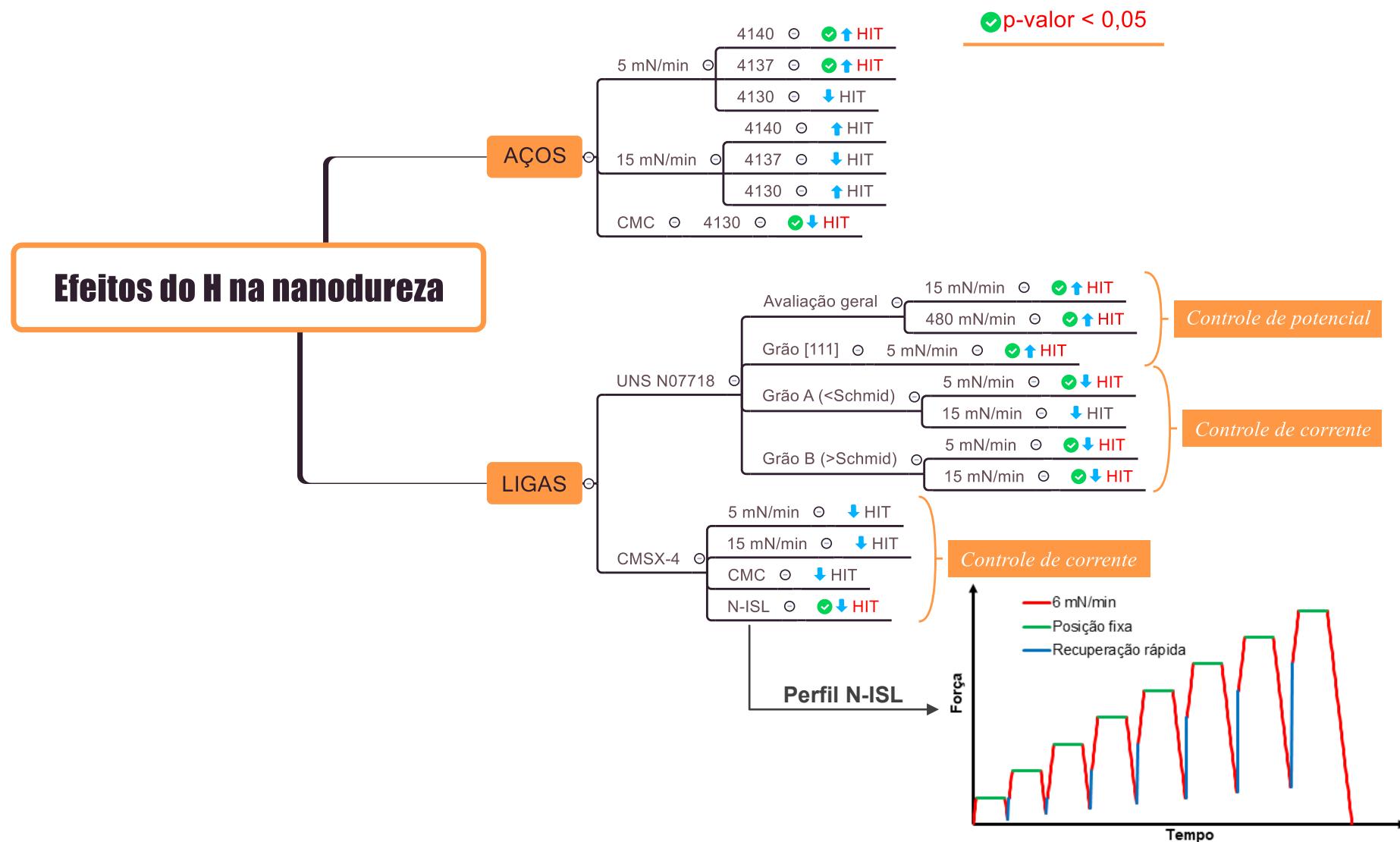


Figura 4.53 – Mapa mental dos efeitos do hidrogênio na nanodureza dos materiais avaliados.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Com base nos resultados de nanoindentação obtidos foi possível observar os diferentes efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos materiais ensaiados e como estes efeitos estão fortemente relacionados às condições de ensaio tais como a disponibilidade de hidrogênio e a taxa de carregamento. Além disso, algumas considerações a respeito de boas práticas experimentais foram formuladas. Desta maneira, a leitura deste trabalho auxiliará pesquisadores e gestores de plantas industriais na compreensão da fragilização por hidrogênio e na qualificação de materiais.

Tendo como objetivo principal avaliar a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio *in situ* de materiais utilizados na área de óleo e gás por meio de ensaios em nanoscalas, ao finalizar o presente trabalho as seguintes conclusões foram elaboradas. E, para um melhor entendimento estas foram separadas em dois tópicos. O primeiro apresenta os principais efeitos observados da permeação de hidrogênio para os diferentes materiais ensaiados e o segundo as conclusões gerais.

5.1. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas do aço AISI 4140

O AISI 4140 é suscetível à fragilização por hidrogênio. Utilizando a taxa de carregamento de 5 mN/min, a permeação de hidrogênio aumentou a nanodureza em 15,3 %. Não foram observados efeitos do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da amostra para a taxa de carregamento de 15 mN/min, devido à interação entre as variáveis hidrogênio e taxa de carregamento. Desta maneira, pode-se concluir que a avaliação da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio via nanoindentação é influenciada pela seleção adequada das taxas de carregamento.

5.2. Efeitos hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel UNS N07718

Sem a identificação dos grãos, a permeação potenciostática (-1,2 V_{Ag/AgCl}) de hidrogênio na amostra de UNS N07718 aumentou a nanodureza em 16,2 % e 15,3 % para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 480 mN/min, respectivamente. Por sua vez, para o experimento realizado no grão de direção cristalográfica [111], o hidrogênio aumentou em 4,1 % a nanodureza e reduziu em 14,6 % o trabalho elástico para a taxa de carregamento de 5 mN/min. Assim sendo, conclui-se que a liga UNS N07718, nas condições ensaiadas, é suscetível à fragilização por hidrogênio.

Utilizando a permeação galvanostática (-1 mA/cm²) em dois grãos (A e B) com diferentes valores de fator de Schmid (grão A com o menor e grão B o maior fator de Schmid), o hidrogênio provocou uma redução na nanodureza para as três das quatro condições ensaiadas (grão A 15 mN/min, grão B 15 mN/min, grão A 5 mN/min e grão B 5 mN/min). Para a taxa de carregamento de 5 mN, a redução da nanodureza foi de 8,7 % e de 3,6 % para os grãos A e B, respectivamente. Para taxa de carregamento de 15 mN/min, a redução da nanodureza foi de 2,5 % para o grão B. Além disso, observou-se uma redução significativa na elasticidade (3,8 %, 2,0 %, 7,5 % e 10,1 %) e um aumento na plasticidade (6,3 %, 4,0 %, 11,3 % e 5,2 %) em todas as condições ensaiadas. Nestas condições, ocorreu o amolecimento da liga UNS N0778 sob blindagem por hidrogênio, evidenciando a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

5.3. Efeitos do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas dos aços AISI 4137M e AISI 4130M

O hidrogênio (-0,5 mA/cm²) provocou efeitos mais evidentes nas propriedades nanomecânicas do AISI 4137M para 5 mN/min. Para esta taxa de carregamento, o hidrogênio aumentou a nanodureza em 9,8 %, reduziu o módulo de elasticidade e o trabalho elástico em 12,0 % e 30,6 %, respectivamente. Por sua vez, com a permeação de hidrogênio no AISI 4130M, apenas foram observadas alterações no trabalho elástico (-5,0 %) para 5 mN/min.

Assim como nas indentações com taxa de carregamento de 5 mN/min, para as indentações do tipo CMC no AISI 4130M, o hidrogênio (-0,5 mA/cm²) não produziu efeitos significativos na nanodureza, no módulo de elasticidade e no trabalho plástico. Entretanto, foi observada uma redução do trabalho elástico entre 21 % e 55 % em todos os ciclos de carregamento.

Para as indentações do tipo CMC com permeação *in situ* de hidrogênio (-1,0 mA/cm²) no AISI 4130M, observou-se uma redução entre 7 % e 10 % na nanodureza e entre 4 % e 22 % no trabalho elástico em todos os ciclos de carregamento.

Conclui-se que, nas condições destes ensaios, o aço AISI 4137M apresentou maior susceptibilidade à fragilização por hidrogênio do que o aço AISI 4130M.

5.4. Efeito do hidrogênio nas propriedades nanomecânicas da liga de níquel monocristalina CMSX-4

Para as taxas de carregamento de 15 mN/min e 5 mN/min, o hidrogênio provocou alterações significativas somente nos trabalhos elástico (-2,6 % e -9,0 %) e plástico (5,4 % e 7,2 %.).

Utilizando indentações do tipo CMC, observou-se uma redução significativa na elasticidade (entre 37,4 % e 5,1 %) em todos os patamares e um aumento significativo na plasticidade nos dois primeiros patamares. Assim sendo, pode-se concluir que existe uma tendência de redução da elasticidade com a permeação de hidrogênio, mas não há uma tendência definida para a plasticidade.

Para o perfil N-ISL, o hidrogênio reduziu a nanodureza em até 37 %, o trabalho elástico em até 64 % e o trabalho plástico em até 14 %. Comparando as profundidades máximas das indentações realizadas com hidrogênio e ao ar, observou-se um aumento de 3,3 nm (3,3 %) e 9,1 nm (6,9 %) para os perfis 5 mN/min e N-ISL, respectivamente. Esse fato pode ser justificado porque a duração do patamar no perfil N-ISL é maior do que no perfil com 5 mN/min, permitindo um maior acúmulo de hidrogênio abaixo da ponta do indentador.

5.5. Considerações gerais

A diferença de potencial elétrico (ddp) entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo se manteve constante após a remoção do eletrodo de referência de Ag/AgCl de tal forma que não houve necessidade de correções neste potencial durante a execução dos ensaios.

Com a permeação potenciotática de hidrogênio, foram descartadas 36 % das indentações realizadas. Nestes ensaios com controle de potencial elétrico não há controle intrínseco da corrente. Este cenário, especialmente em células de permeação com pouco volume de eletrólito sem recirculação e sem controle da quantidade de oxigênio dissolvido, pode contribuir para uma agitação excessiva do fluido, que por sua vez leva ao descarte de indentações ou ao aumento de ruído de fundo nas curvas LD. Nestas condições, alguns

ensaios tiveram que ser descartados por completo. Com o controle potencioscópico foi observado o endurecimento devido à presença do hidrogênio.

Com a permeação galvanostática *in situ* de hidrogênio, o número de indentações descartadas foi de 6 % a 22 % das indentações realizadas em cada ensaio. O controle direto do corrente elétrica contribuiu para reduzir o número de indentações descartadas. Além disso, com o menor fluxo de hidrogênio para o interior da amostra pode ser observada a blindagem por hidrogênio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolver uma célula eletrolítica que possibilite a permeação de hidrogênio em um lado da amostra e que as indentações sejam realizadas no lado oposto, evitando efeitos de do eletrólito e da permeação de hidrogênio na superfície de ensaio.

Desenvolver uma célula de permeação que permita a realização de indentações com permeação *in situ* de hidrogênio em amostras sob tensão.

Relacionar os mecanismos de amolecimento e endurecimento aos efeitos do hidrogênio observados em ensaios macrogeométricos como *Small Punch*, BTD, HMAX e ISL e ao tipo de fratura observada em cada um desses.

Utilizar um eletrólito que permita a aplicação de potenciais anódicos com o intuito de verificar a reversibilidade da fragilização por hidrogênio.

Identificar, se possível para a mesma taxa de carregamento e mesmo eletrólito, os valores de potencial e/ou corrente elétrica em que causem nenhum efeito do hidrogênio, o amolecimento, o endurecimento ou a danificação permanente da superfície.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. 4tg ed. ed. CA, United States: Cengage Learning, Inc, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.137>
- ASGARI, M.; JOHNSEN, R.; BARNOUSH, A. Nanomechanical characterization of the hydrogen effect on pulsed plasma nitrided super duplex stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15520–15531, nov. 2013.
- ASTM. ASTM F1624-12 Standard test method for measurement of hydrogen embrittlement threshold in steel by the incremental step loading technique. **American Society for Testing and Materials**, v. 12, n. Reapproved 2018, p. 1–5, 2012.
- ASTM. ASTM G129-00 Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking. **American Society for Testing and Materials**, v. 00, n. Reapproved 2013, p. 1–7, 2013.
- BAHR, D. F.; KRAMER, D. E.; GERBERICH, W. W. Non-linear deformation mechanisms during nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 46, n. 10, p. 3605–3617, jun. 1998. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00024-X)
- BALLESTEROS, A. F. **Avaliação da Resistência de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço Api 5I X-80 à Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos e Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio**. Rio de Janeiro, Brazil: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 27 abr. 2009.
- BARNOUSH, A.; ASGARI, M.; JOHNSEN, R.; HOEL, R. Hydrogen Effect on Nanomechanical Properties of the Nitrided Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, n. 2, p. 766–775, 17 fev. 2013. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1462-4>
- BARNOUSH, A.; HOSEMAN, P.; MOLINA-ALDAREGUIA, J.; WHEELER, J. M. In situ small-scale mechanical testing under extreme environments. **MRS Bulletin**, v. 44, n. 06, p. 471–477, 11 jun. 2019. <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.126>
- BARNOUSH, A.; ASGARI, M.; JOHNSEN, R. Resolving the hydrogen effect on dislocation nucleation and mobility by electrochemical nanoindentation. **Scripta Materialia**, v. 66, n. 6, p. 414–417, mar. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.12.004>
- BARNOUSH, A.; KHERADMAND, N.; HAJILOU, T. Correlation between the hydrogen chemical potential and pop-in load during in situ electrochemical nanoindentation. **Scripta Materialia**, v. 108, p. 76–79, nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.021>
- BARNOUSH, A.; VEHOFF, H. Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 2, p. 195–198, jul. 2006a. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.03.041>

- BARNOUSH, A.; VEHOFF, H. In situ electrochemical nanoindentation of a nickel (111) single crystal: hydrogen effect on pop-in behaviour. **International Journal of Materials Research**, v. 97, n. 9, p. 1224–1229, set. 2006b. <https://doi.org/10.3139/146.101361>
- BARNOUSH, A.; VEHOFF, H. In situ electrochemical nanoindentation: A technique for local examination of hydrogen embrittlement. **Corrosion Science**, v. 50, n. 1, p. 259–267, jan. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.05.026>
- BARNOUSH, A.; VEHOFF, H. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation. **Acta Materialia**, v. 58, n. 16, p. 5274–5285, set. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.057>
- BARRERA, O.; TARLETON, E.; TANG, H. W.; COCKS, A. C. F. Modelling the coupling between hydrogen diffusion and the mechanical behaviour of metals. **Computational Materials Science**, v. 122, p. 219–228, set. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.05.030>
- BASA, A.; BARNOUSH, A.; THAULOW, C. Nanomechanical Testing of Hydrogen Effects on Super Duplex Stainless Steel. **Mechanical Testing and Diagnosis**, v. 2, n. 2, p. 5–14, 2012.
- BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 3, n. 2, p. 441–455, 1 fev. 1972. <https://doi.org/10.1007/BF02642048>
- BEGAU, C.; HARTMAIER, A.; GEORGE, E. P.; PHARR, G. M. Atomistic processes of dislocation generation and plastic deformation during nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 59, n. 3, p. 934–942, fev. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.016>
- BHUSHAN, B. **Handbook of Micro/Nanotribology**. 2nd. ed. CRC Press, 1998.
- BHUSHAN, B. Depth-sensing nanoindentation measurement techniques and applications. **Microsystem Technologies**, v. 23, n. 5, p. 1595–1649, 28 maio 2017. <https://doi.org/10.1007/s00542-017-3372-2>
- BIRNBAUM, H. K.; SOFRONIS, P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. **Materials Science and Engineering: A**, v. 176, n. 1–2, p. 191–202, mar. 1994. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)
- CHEN, YI-S.; LU, H.; LIANG, J.; ROSENTHAL, A.; LIU, H.; SNEDDON, G.; MCCARROLL, I.; ZHAO, Z.; LI, W.; GUO, A.; CAIRNEY, J. M. Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates. **Science**, v. 367, n. 6474, p. 171 LP – 175, 10 jan. 2020. <https://doi.org/10.1126/science.aaz0122>
- COTTRELL, A. H.; BILBY, B. A. Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, v. 62, n. 1, p. 49–62, 1 jan. 1949. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/1/308>
- DADFARNIA, M.; Martin, M. L.; Nagao, A.; Sofronis, P.; Robertson, I. M. Modeling hydrogen transport by dislocations. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 78, p. 511–525, maio 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2015.03.002>
- DJUKIC, M. B.; Sijacki Zeravcic, V.; Bakic, G. M.; Sedmak, A.; Rajicic, B. Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model. **Engineering Failure Analysis**, v. 58, p. 485–498, dez. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.05.017>
- DJUKIC, M. B.; BAKIC, G. M.; SIJACKI ZERAVCIC, V.; SEDMAK, A.; RAJICIC, B. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 216, p. 106528, jul. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106528>

- FERREIRA, P. J.; ROBERTSON, I. M.; BIRNBAUM, H. K. Hydrogen effects on the interaction between dislocations. *Acta Materialia*, v. 46, n. 5, p. 1749–1757, mar. 1998. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00349-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00349-2)
- FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. New York, NY: Springer New York, 2011. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9_2
- FOWLER, C. M. Cracking Stimulated by Hydrogen. In: **Shreir's Corrosion**. Elsevier, 2010. v. 2p. 923–927. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00036-6>
- GANGLOFF, R. P.; SOMERDAY, B. P. **Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies Related titles - Volume 2: Mechanisms, modelling and future developments**. 1. ed. Woodhead Publishing Limited, 2012. <https://doi.org/10.1533/9780857095374>
- GERBERICH, W. W.; VENKATARAMAN, S. K.; HUANG, H.; HARVEY, S. E.; KOHLSTEDT, D. L. The injection of plasticity by millinewton contacts. *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 43, n. 4, p. 1569–1576, abr. 1995. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)00351-H](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00351-H)
- GESARI, S. B.; PRONSATO, M. E.; JUAN, A. The electronic structure and bonding of H pairs at $\Sigma=5$ BCC Fe grain boundary. *Applied Surface Science*, v. 187, n. 3–4, p. 207–217, fev. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00990-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00990-4)
- GHERMAOUI, I. M. A.; OUDRISS, A.; METSUE, A.; MILET, R.; MADANI, K.; FEAUGAS, X. Multiscale analysis of hydrogen-induced softening in f.c.c. nickel single crystals oriented for multiple-slips: elastic screening effect. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 13042, 10 dez. 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49420-6>
- GHOSH, G.; ROSTRON, P.; GARG, R.; PANDAY, A. Hydrogen induced cracking of pipeline and pressure vessel steels: A review. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 199, p. 609–618, ago. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.06.018>
- GU, Y.; EL-AWADY, J. A. Quantifying the effect of hydrogen on dislocation dynamics: A three-dimensional discrete dislocation dynamics framework. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 112, p. 491–507, mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.01.006>
- HAN, D. K.; KIM, Y. M.; HAN, H. N.; BHADESHIA, H. K. D. H.; SUH, D. Hydrogen and aluminium in high-manganese twinning-induced plasticity steel. *Scripta Materialia*, v. 80, p. 9–12, jun. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.039>
- HÄNNINEN, H. E.; LEE, T. C.; ROBERTSON, I. M.; BIRNBAUM, H. K. In situ observations on effects of hydrogen on deformation and fracture of A533B pressure vessel steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 2, n. 6, p. 807–817, dez. 1993. <https://doi.org/10.1007/BF02645681>
- HAY, J. L.; PHARR, G. M. Instrumented Indentation Testing. **ASM Handbook**, p. 232–243, 2000. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v08.a0003273>
- HONEYCOMBE, R. W. K. **The plastic deformation of metals**. London; Baltimore, Md., U.S.A.: E. Arnold, 1984.
- HONG, Y.; ZHOU, C.; ZHENG, Y.; ZHANG, L.; ZHENG, J.; AN, B.; CHEN, X.; WANG, X. Hydrogen effect on the deformation evolution process in situ detected by nanoindentation continuous stiffness measurement. *Materials Characterization*, v. 127, p. 35–40, maio 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.02.012>
- HU, Y.J.; FELLINGER, M. R.; BUTLER, B. G.; WANG, Y.; DARLING, K. A; KECSKES, L. J.; TRINKLE, D. R.; LIU, Z. Solute-induced solid-solution softening and hardening in bcc tungsten. *Acta Materialia*, v. 141, p. 304–316, dez. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.019>

ISO. **ISO 14577: Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters**, 2015.

JOHNSON, K. L. **Contact Mechanics**. Cambridge University Press, 1985. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139171731>

JOHNSON, W. H. On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 23, p. 168–179, 1875. <https://doi.org/10.1098/rspl.1874.0024>

KHERADMAND, N.; JOHNSEN, R.; OLSEN, J. S.; BARNOUSH, A. Effect of hydrogen on the hardness of different phases in super duplex stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 1, p. 704–712, jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.106>

KIM, J.; TASAN, C. C. Microstructural and micro-mechanical characterization during hydrogen charging: An in situ scanning electron microscopy study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 12, p. 6333–6343, mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.128>

KIM, W. K.; KOH, S. U.; YANG, B. Y.; KIM, K. Y. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3336–3342, 1 dez. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.030>

KIRCHHEIM, R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background. **Acta Materialia**, v. 55, n. 15, p. 5129–5138, set. 2007a. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.047>

KIRCHHEIM, R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. II. Experimental evidence and consequences. **Acta Materialia**, v. 55, n. 15, p. 5139–5148, set. 2007b. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.033>

KIRCHHEIM, R. On the solute-defect interaction in the framework of a defactant concept. **International Journal of Materials Research**, v. 100, n. 4, p. 483–487, abr. 2009. <https://doi.org/10.3139/146.110065>

KIRCHHEIM, R. Solid solution softening and hardening by mobile solute atoms with special focus on hydrogen. **Scripta Materialia**, v. 67, n. 9, p. 767–770, nov. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.07.022>

KNARBAKK, K. **Hydrogen Induced Stress Cracking of Inconel 718 under Cathodic Polarization. Effect of Hydrogen on the Initiation and Propagation of Cracks**. Norwegian University of Science and Technology, 2015.

LAUREYS, A.; DEPOVER, T.; PETROV, R.; VERBEKEN, K. Microstructural characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steel by EBSD. **Materials Characterization**, v. 112, p. 169–179, fev. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.017>

LEE, D.; LEE, J.; SEOK, M.; BAEK, U. B.; NAHM, S. H.; JANG, J. Stress-dependent hardening-to-softening transition of hydrogen effects in nanoindentation of a linepipe steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 4, p. 1897–1902, jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.060>

LYNCH, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. **Corrosion Reviews**, v. 30, n. 3–4, p. 105–123, 1 jan. 2012. <https://doi.org/10.1515/correv-2012-0502>

LYNCH, S. P. A fractographic study of gaseous hydrogen embrittlement and liquid-metal embrittlement in a tempered-martensitic steel. **Acta Metallurgica**, v. 32, n. 1, p. 79–90, jan. 1984. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90204-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90204-9)

MA, H.; LIU, Z.; DU, C.; WANG, H.; LI, C.; LI, X. Effect of cathodic potentials on the SCC behavior of E690 steel in simulated seawater. **Materials Science and Engineering: A**, v. 642, p. 22–31, 26 ago. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.109>

MARTINIANO, G. A. **Desenvolvimento de um equipamento para avaliação da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

MCMAHON, C. J. The role of grain boundaries in hydrogen induced cracking (HIC) of steels. In: **Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies**. Elsevier, 2012. p. 154–165. <https://doi.org/10.1533/9780857095374.1.154>

MELO, G. F. **Tenacidade à fratura e fragilização por hidrogênio de aços de alta resistência e baixa liga**. Dissertação. Universidade Federal de Uberlândia, 2019.

MESSMER, R. P.; BRIANT, C. L. The role of chemical bonding in grain boundary embrittlement. **Acta Metallurgica**, v. 30, n. 2, p. 457–467, fev. 1982. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90226-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90226-7)

MORASCH, K. ; BAHR, D. . The effects of hydrogen on deformation and cross slip in a BCC titanium alloy. **Scripta Materialia**, v. 45, n. 7, p. 839–845, out. 2001. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01103-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01103-4)

NĚMEČEK, J.; LUKEŠ, J.; NĚMEČEK, J. High-speed mechanical mapping of blended cement pastes and its comparison with standard modes of nanoindentation. **Materials Today Communications**, v. 23, n. December 2019, p. 100806, jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100806>

NIBUR, K.; BAHR, D.; SOMERDAY, B. Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel. **Acta Materialia**, v. 54, n. 10, p. 2677–2684, jun. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.007>

NORBERG, R. E. Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen Absorbed into Palladium Wires. **Physical Review**, v. 86, n. 5, p. 745–752, 1 jun. 1952. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.86.745>

OHAERI, E.; EDUOK, U.; SZPUNAR, J. Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 31, p. 14584–14617, ago. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064>

OKAMOTO, M. A. **Danos causados pelo Hidrogênio em Aços para Tubos API 5L X65 e X80**. São Paulo, SP, Brasil: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 06, p. 1564–1583, jun. 1992. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>

ORIANI, R. A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 76, n. 8, p. 848–857, 1972.

PAAR, A. **Application Report: Advanced Mechanical Surface Testing - The Influence of Surface Roughness on Instrumented Indentation Testing (IIT)**, 2017.

PARKINS, R. N.; ELICES, M.; SANCHEZ-GALVEZ, V.; CABALLERO, L. Environment sensitive cracking of pre-stressing steels. **Corrosion Science**, v. 22, n. 5, p. 379–405, 1 jan. 1982. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(82\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(82)90017-8)

PETUKHOV, B. V. Effect of solid-solution softening of crystalline materials: Review. **Crystallography Reports**, v. 52, n. 1, p. 112–122, fev. 2007. <https://doi.org/10.1134/S1063774507010130>

- PÖHL, F.; HARDES, C.; THEISEN, W. Scratch behavior of soft metallic materials. **AIMS Materials Science**, v. 3, n. 2, p. 390–403, 2016. <https://doi.org/10.3934/matersci.2016.2.390>
- RAYMOND, L. **Small Specimen, Accelerated Fracture Mechanics Test Methods for Failure Analysis**. ECF 14. Anais...Cracow: Gruppo Italiano Frattura, 2002
- ROBERTSON, I. M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, n. 6, p. 671–692, abr. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(01\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00011-X)
- ROBERTSON, I. M.; SOFRONIS, P.; NAGAO, A.; MARTIN, M. L.; WANG, S.; GROSS, D. W.; NYGREN, K. E. Hydrogen Embrittlement Understood. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 3, p. 1085–1103, 28 jun. 2015. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0325-y>
- ROSADO, D. B. **Comparação do efeito da fragilização por hidrogênio em aços com resistência à tração acima de 1000 MPa**. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2011.
- RUDOMILOVA, D.; PROŠEK, T.; LUCKENEDER, G. Techniques for investigation of hydrogen embrittlement of advanced high strength steels. **Corrosion Reviews**, v. 36, n. 5, p. 413–434, 25 set. 2018. <https://doi.org/10.1515/correv-2017-0106>
- SHIM, S.; BEI, H.; GEORGE, E. P.; PHARR, G. M. A different type of indentation size effect. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 10, p. 1095–1098, 1 nov. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.07.026>
- SILVA, A. G. Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio. p. 113, 2007.
- SKAL'S'KYI, V. R.; NAZARCHUK, Z. T.; HIRNYI, S. I. Effect of electrolytically absorbed hydrogen on Young's modulus of structural steel. **Materials Science**, v. 48, n. 4, p. 491–499, 16 jan. 2013. <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9529-y>
- SOFRONIS, P.; ROBERTSON, M.; LIANG, Y.; TETER, D. F.; ARAVAS, N. **Recent advances in the study of hydrogen embrittlement at the University of Illinois**. International Conference on Hydrogen Effects on Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions. 1 dez. 2003.
- SOFRONIS, P.; BIRNBAUM, H. K. Mechanics of the hydrogen—dislocation—impurity interactions—I. Increasing shear modulus. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 43, n. 1, p. 49–90, jan. 1995. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(94\)00056-B](https://doi.org/10.1016/0022-5096(94)00056-B)
- SOUZA, D. E. F. **Efeito dos tratamentos térmicos e da severidade do entalhe na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio do Inconel 718 avaliada pelo método de RSL**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 28 jun. 2018.
- STENERUD, G.; JOHNSEN, R.; OLSEN, J. S.; HE, J.; BARNOUSH, A. Effect of hydrogen on dislocation nucleation in alloy 718. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 24, p. 15933–15942, jun. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.290>
- STILWELL, N. A.; TABOR, D. Elastic Recovery of Conical Indentations. **Proceedings of the Physical Society**, v. 78, n. 2, p. 169–179, 1 ago. 1961. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/78/2/302>
- STROE, M. E. Hydrogen embrittlement of ferrous materials. **Tese de Doutorado - Faculty of Applied Science - Université Libre de Bruxelles**, 2006.
- TABOR, D. A simple theory of static and dynamic hardness. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 192, n. 1029, p. 247–274, 4 fev. 1948. <https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0008>

- TABOR, D. **The Hardness of Metals**. 1. ed. Universidade de Wisconsin - Madison, 1951.
- TOMATSU, K.; MIYATA, K.; OMURA, T. Electrochemical Nanoindentation Study on Influence of Hydrogen on Local Mechanical Properties of Fcc Metals at Slow Strain Rate. **ISIJ International**, v. 56, n. 3, p. 418–423, 2016. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-289>
- TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 5, n. 6, p. 557–569, 21 dez. 2016. <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>
- VANLANDINGHAM, M. R. Review of instrumented indentation. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 108, n. 4, p. 249, jul. 2003. <https://doi.org/10.6028/jres.108.024>
- VIYANIT, E. Numerical Simulation Of Hydrogen Assisted Cracking In Supermartensitic Stainless Steel Welds. p. 1–228, 2005.
- WANG, S.; NAGAO, A.; EDALATI, K.; HORITA, Z.; ROBERTSON, I. M. Influence of hydrogen on dislocation self-organization in Ni. **Acta Materialia**, v. 135, p. 96–102, ago. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.073>
- WASIM, M.; LI, C.; MAHMOODIAN, M.; ROBERT, D. Mechanical and Microstructural Evaluation of Corrosion and Hydrogen-Induced Degradation of Steel. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 1, p. 04018349, 1 jan. 2019. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002560](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002560)
- WASIM, M.; DJUKIC, M. B. Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel at macro-, micro- and nano-levels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 2145–2156, jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.070>
- WU, D.; NIEH, T. G. Incipient plasticity and dislocation nucleation in body-centered cubic chromium. **Materials Science and Engineering: A**, v. 609, p. 110–115, jul. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.04.107>
- ZAMANZADE, M.; VEHOFF, H.; BARNOUSH, A. Cr effect on hydrogen embrittlement of Fe3Al-based iron aluminide intermetallics: Surface or bulk effect. **Acta Materialia**, v. 69, p. 210–223, maio 2014. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.042>
- ZHANG, W.; GAO, Y.; XIA, Y.; BEI, H. Indentation Schmid factor and incipient plasticity by nanoindentation pop-in tests in hexagonal close-packed single crystals. **Acta Materialia**, v. 134, p. 53–65, ago. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.058>
- ZHAO, Y.; SEOK, M.; CHOI, I.; LEE, Y.; PARK, S.; RAMAMURTY, U.; SUH, J.; JANG, J. The role of hydrogen in hardening/softening steel: Influence of the charging process. **Scripta Materialia**, v. 107, p. 46–49, out. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.017>

APÊNDICE A – Cabine acústica

As Figuras A1a e A1b mostram que as ondas sonoras geraram erros importantes nas curvas de força *versus* profundidade de penetração (LD – *load displacement curves*). Na Fig. A1a foram observados valores de força da ordem de 0,4 mN sendo que os testes foram configurados para forças máximas de 0,1 mN no padrão de sílica. Ainda na Fig. A1a se observou a presença de ruídos de fundo nas curvas LD, bem como, na curva LD da Fig. A1b resultante de uma indentação realizada em uma amostra de aço AISI 4140, com dureza de 40 HRC, para a força máxima de 3,0 mN.

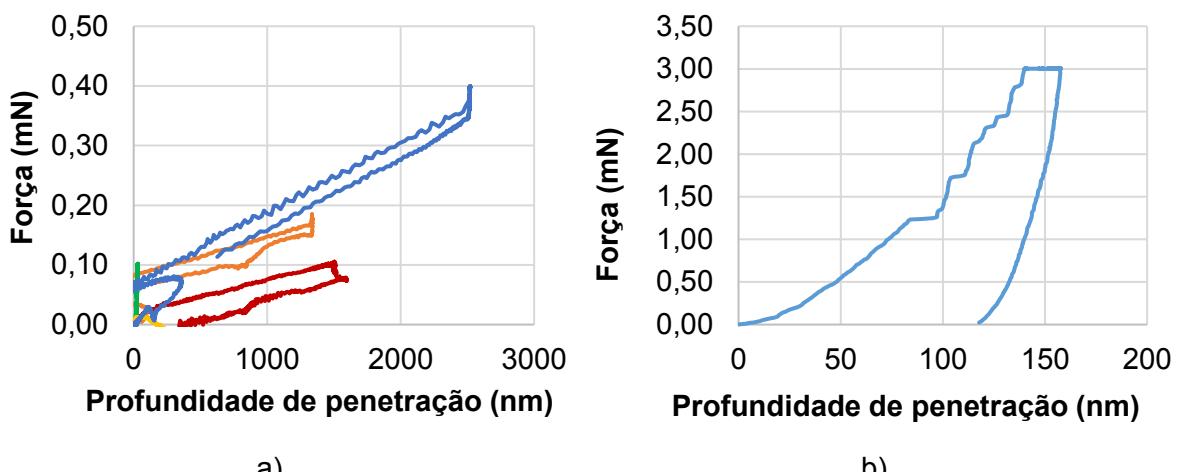


Figura A1 – Curvas LD afetadas por vibrações transmitidas pelo ar, ensaio em a) padrão de sílica e b) aço AISI 4140, com dureza de 40 HRC.

Para reduzir o efeito da fonte de erro identificada, uma cabine acústica (Fig. A2) com dimensões de $1500 \times 820 \times 820 \text{ mm}^3$ foi projetada e fabricada. Foram utilizadas chapas galvanizadas com 1,2 mm de espessura nas paredes externa e interna da cabine. O espaço entre as paredes foi preenchido com lã de rocha de densidade de 64 kg/m^3 . Às folhas de lã de rocha foi adicionado um revestimento de face única, composto por uma folha de alumínio colada a papel *kraft* com adesivo retardador de chama e reforçada com fibra de vidro de três vias (revestimento FSK).

A inserção das placas de lã de rocha na estrutura metálica foi realizada de tal forma que o revestimento FSK fosse posicionado para o lado interno da cabine. Além disso, todas as placas do fechamento superior da cabine foram envelopadas com filme de policloreto de vinila. O revestimento FSK e o filme policloreto de vinila possuem, também, a função de proteger as placas da lã de rocha da umidade e de qualquer resíduo que possa ser depositado

sobre as mesmas. As Figuras A3a e A3b mostram a cabine instalada no nanoindentador NHT².

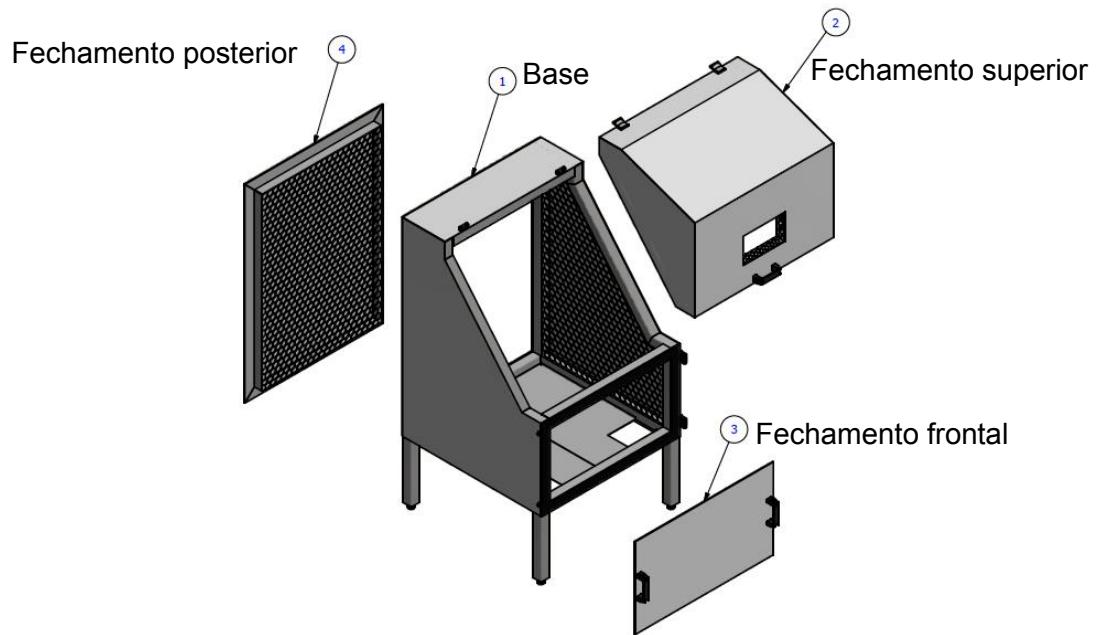


Figure A2 – Cabine acústica concebida, projetada e construída para o NHT².

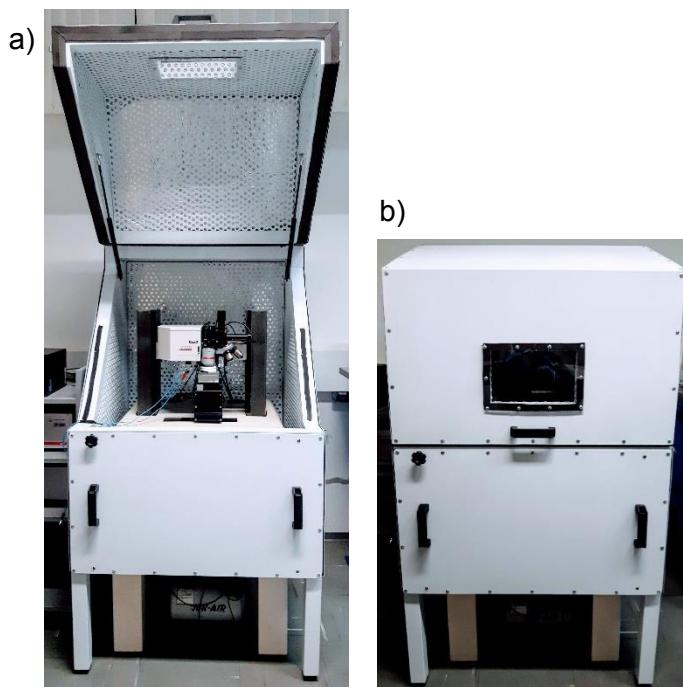


Figura A3 – a) Cabine aberta e b) Cabine fechada.

Após a instalação da cabine, o nível de ruído na sala e no interior da cabine foi avaliado usando um audiodosímetro SmartdB®, fabricado pela Chrompack Instrumentos Científicos Ltda. Este instrumento pertence à classe 1 de acordo com a norma ABNT NBR IEC 61672-3 (ABNT, 2018), resolução de 0,1 dB, faixa nominal de 20 Hz até 16 kHz para a frequência e 65 dB até 135 dB para o nível de pressão sonora (certificado de calibração disponível no ANEXO C). Foram realizados dois testes; no primeiro o audiodosímetro foi posicionado fora da cabine, como mostrado na Fig. A4a. Durante o segundo, o audiodosímetro foi posicionado dentro da cabine, ver Fig. A4b. Para ambos experimentos foi estabelecido um tempo de amostragem de 14 h. De cada experimento foi medido o nível de pressão sonora contínua equivalente (LEQ) por banda de oitava.

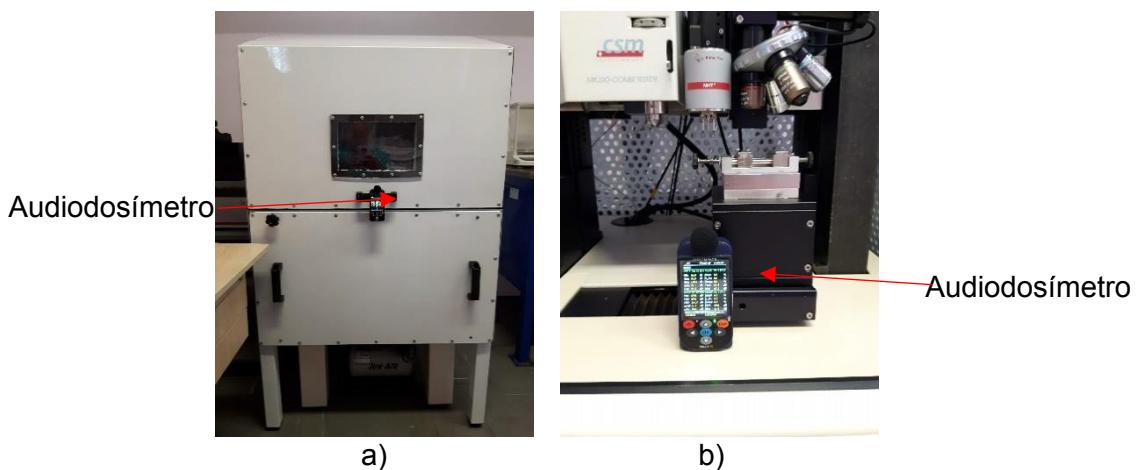


Figure A4 – a) Audiodosímetro no exterior da cabine e b) no interior da cabine.

A Figura A5 mostra a atenuação acústica para o nível de pressão sonora contínua equivalente (LEQ) por banda de oitava.

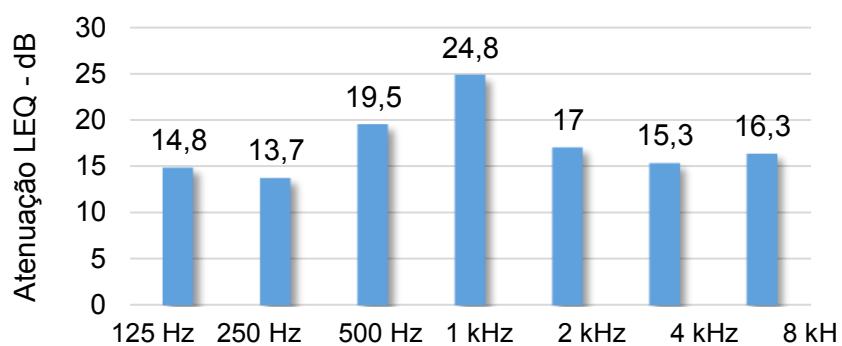


Figura A5 – Diferenças entre o nível equivalente de pressão sonora na sala e no interior da cabine acústica.

Na Figura A5 observou-se que a instalação da cabine acústica promoveu uma atenuação máxima de 24,8 dB para 1 kHz e uma mínima de 13,7 dB para 250 Hz.

Foi realizado um terceiro teste utilizando um decibelímetro digital portátil ITDEC4000 pertencente à classe 2. Este equipamento possui resolução de 0,1 dB e faixa nominal de 31 Hz até 8,5 kHz para a faixa de frequência de 30 dB até 130 dB para o nível de pressão sonora (certificado de calibração disponível no ANEXO D). Neste teste, foi utilizada uma fonte de ruído branco e o nível de pressão sonora (L_p) foi medido em duas condições, sendo elas: a) com a cabine aberta e b) com a cabine fechada. Em cada condição foram realizadas cinco leituras. A montagem deste experimento pode ser vista na Fig. A6.

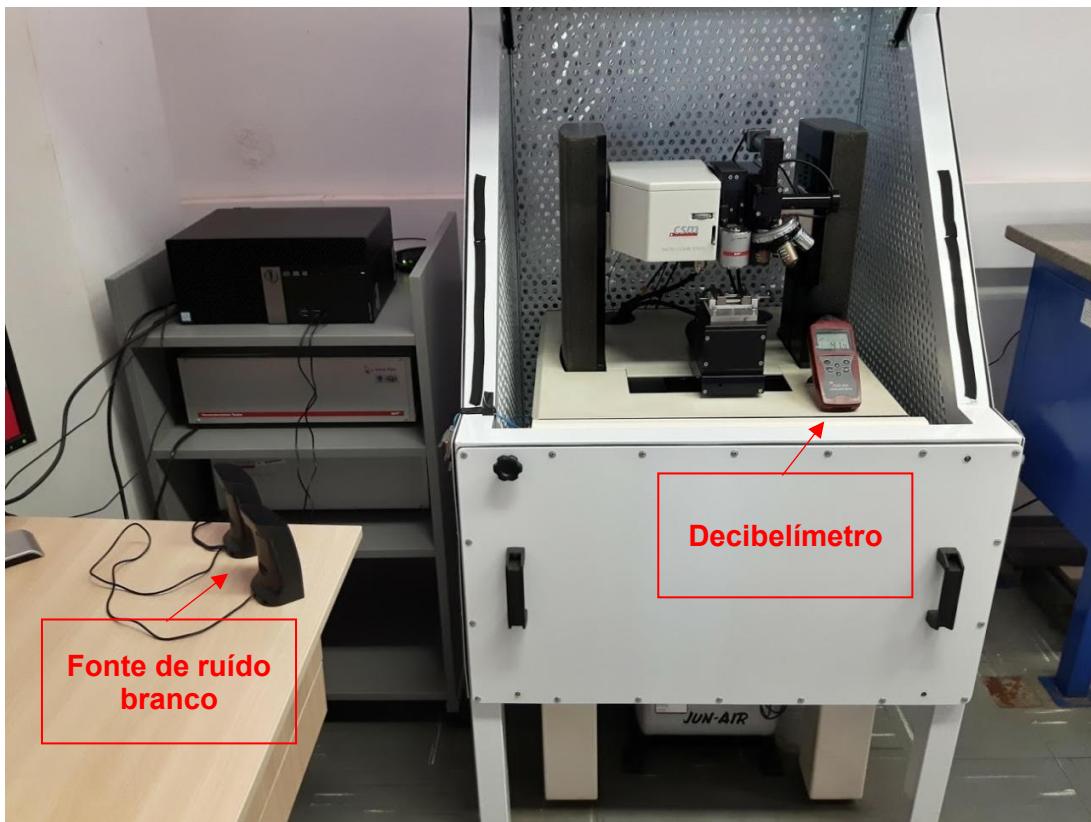


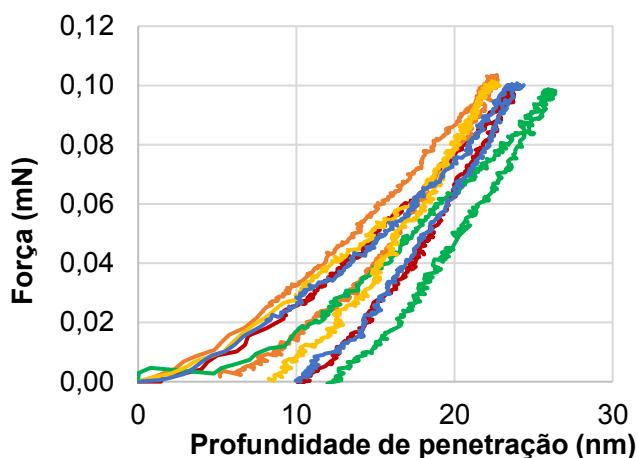
Figura A6 – Medição da pressão sonora com emissão de ruído branco.

Na Tabela A1 observou-se que a instalação da cabine acústica promoveu uma atenuação de 37,9 dB para o ruído branco.

A Figura A7 mostra as curvas LD resultantes de indentações com força máxima de 0,1 mN no padrão de sílica após a instalação da cabine. Observou-se que as curvas mostraram uma forma esperada para o ensaio de indentaçõa instrumentada, mesmo quando a força aplicada era igual ao limite inferior da faixa nominal do equipamento. Este resultado mostra que a cabine acústica contribuiu para a redução de ruído nas curvas LD.

Tabela A1 – Resultados da verificação do nível de ruído na sala e no interior da cabine.

Leitura	Cabine aberta – L_p (dB)	Cabine fechada – L_p (dB)
1	37,4	74,1
2	37,0	74,9
3	36,9	75,2
4	37,0	75,0
5	36,5	75,4
Média	37,0	74,9
Desvio-padrão (68,27 %)	0,32	0,50

Figura A7 – Curvas LD resultantes da calibração do indentador NHT² para a força de 0,1 mN após a instalação da cabine acústica.

A cabine acústica projetada e fabricada neste trabalho contribuiu para atenuar os efeitos dos erros relacionados às vibrações propagadas pelo ar. Para o ruído ambiente, a atenuação máxima observada foi de 24,8 dB para 1 kHz e a mínima de 13,7 dB para 250 Hz enquanto que para o ruído branco (74,9 dB) gerado por uma fonte eletrônica a atenuação foi de 37,9 dB. Além disso, a cabine reduziu a deposição de poeira e demais contaminantes sobre o NHT².

APÊNDICE B – Ajuste da distância indentador-microscópio

A distância indentador-objetiva pode ser vista na Tab. B1.

Tabela B1. Resultados da medição de E*.

	Indentador B-Y 72		Indentador B-Y 00	
	Distância X (μm)	Distância Y (μm)	Distância X (μm)	Distância Y (μm)
Objetiva 50X	-	-	45862,254	-42,751
Objetiva 100X	46074,998	418,499	46169,501	487,499

O procedimento de medição e ajuste da distância foi executado antes de cada ensaio.

APÊNDICE C – Calibração do indentador Berkovich B-Y 00

A curva de calibração do indentador B-Y 00 obtida por meio de 110 indentações no padrão de sílica fundida FS-A-0715-74 (certificado de calibração disponível no ANEXO B) pode ser vista na Fig. C1.

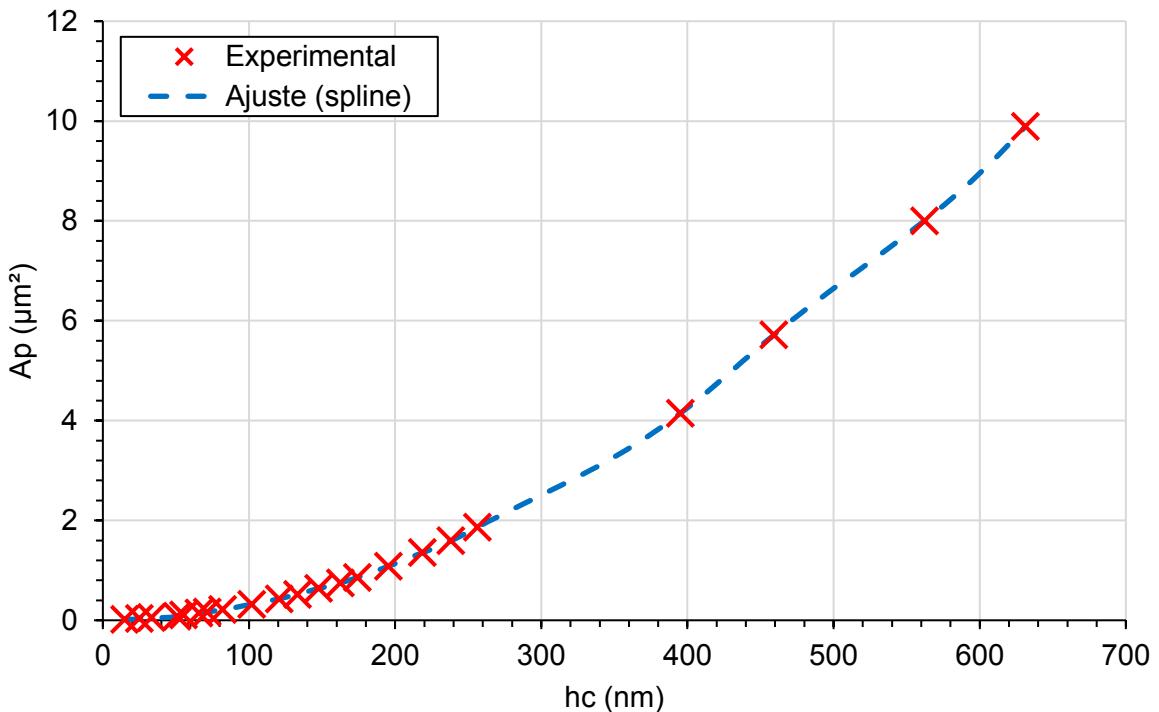


Figura C1 – Curva de calibração do indentador B-Y 00.

A Figura C1 mostra a área projetada Ap em função da profundidade de contato hc definida por meio de uma curva *spline*. Desta forma, é possível determinar Ap para valores de profundidade de contato hc para toda a faixa nominal do nanoindentador NHT² (20 nm a 40 μm na faixa fina).

A Tabela C1 mostra os valores medidos do módulo de elasticidade do plano (E^*) do padrão de sílica após a calibração do indentador.

Os valores medidos E^* apresentaram um valor médio de 75,448 GPa associado a um desvio-padrão de 0,228 GPa para um intervalo de confiança de 68,27 %. Estes resultados indicam que a exatidão do NHT² está de acordo com o estipulado pelo fabricante, uma vez que o erro observado de - 0,2 % (- 0,14 GPa) sendo menor que $\pm 5\%$ ($\pm 3,8$ GPa) do valor de $E^* = 75.3 \pm 0.3$ GPa.

Tabela C1. Resultados da medição de E^* .

Indentação	E^* (GPa)
1	75,226
2	75,703
3	75,189
4	75,571
5	75,552
Média	75,448
Desvio-padrão (68,27 %)	0,228

A calibração do indentador Berkovich B-Y 00 utilizando o padrão de sílica FS-A-0715-74 revelou que as condições ambientais (vibração mecânica propagada pelo solo e pelo ar e os ruídos elétricos presentes na rede) podem afetar de forma significativa os valores de força e de profundidade de penetração obtidos durante a realização dos testes de indentação com forças menores que 10,0 mN. A incorreta detecção do ponto de contato entre indentador e padrão também constituiu uma fonte de erros significativa.

APÊNDICE D – Resultados dos ensaios preliminares de nanoindentação (sem permeação de hidrogênio)

A Figura D.1 exibe os valores de força obtidos em função da profundidade de penetração para indentações realizadas na amostra de aço AISI 4140 (40 HRC). As quatro condições avaliadas, são: $F_{\max} = 30$ mN sem ciclos de carregamento, $F_{\max} = 30$ mN com ciclos, $F_{\max} = 3$ mN sem ciclos e $F_{\max} = 3$ mN com ciclos. As curvas de força *versus* profundidade de indentação (curvas LD) apresentadas são a média de todas as curvas LD obtidas por condição. Observa-se na Fig. D.1 que para a indentação com força máxima de 30 mN, durante a pausa de força (força de 30 mN aplicada por 80 segundos) houve um aumento de 3,1 % na profundidade de penetração. Por sua vez, para a indentação com força máxima de 3 mN foi possível notar um aumento de 13,8 % na profundidade durante a pausa de força de 3 mN aplicada também por 80 segundos.

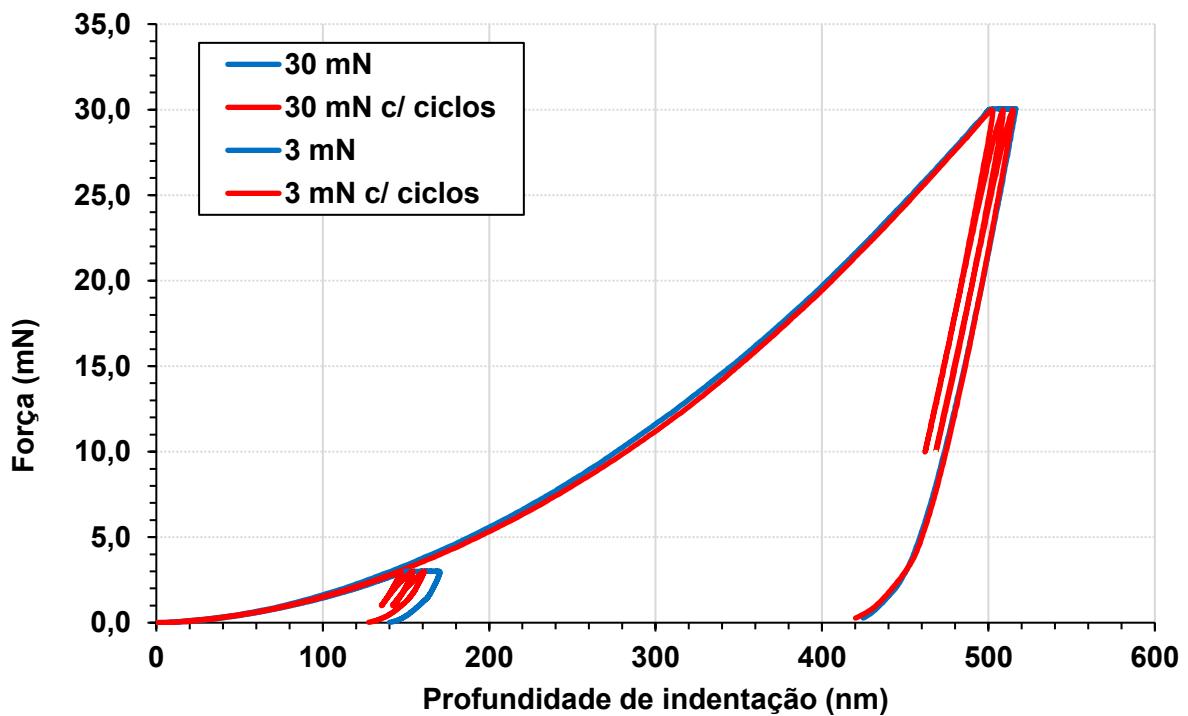


Figura D.1 – Gráficos da força em função da profundidade de indentação, obtidos nos ensaios preliminares para a amostra do aço AISI 4140 (40HRC).

A Figura D.1 mostra ainda que a utilização de ciclos de carregamento provocou efeitos diferentes em cada uma das condições de força máxima investigadas. Para $F_{\max} = 30$ mN, a execução dos ciclos de carregamento não alterou o valor final da profundidade máxima de penetração quando comparado com o valor de profundidade da condição sem ciclos. Por sua

vez, para $F_{\max} = 3 \text{ mN}$, o uso de ciclos de carregamento teve um efeito negativo sobre a profundidade máxima de penetração, fazendo com que o valor de profundidade máxima de penetração (h_m) fosse menor do que aquele obtido sem ciclos de carregamento.

As impressões realizadas pelo indentador Berkovich na amostra do aço AISI 4140 não apresentaram distorções visíveis na geometria das indentações executadas com força máxima de 30 mN, Fig. D.2a. Todavia, observa-se que, com a lente objetiva de maior ampliação (100X), não é possível distinguir com clareza a geometria das indentações presentes na Fig. D.2b, as quais foram executadas com força máxima de 3 mN.

A Figura D.3 exibe os valores de nanodureza Berkovich (HIT), módulo de elasticidade (EIT) e profundidade máxima de indentaçāo (h_m), obtidos para a amostra do aço AISI 4140 em ensaios de nanoindentação instrumentada com forças máximas de 30 mN e 3 mN. Além disso, esta figura mostra o valor-p resultante da aplicação do teste não paramétrico de Mann-Whitney. Neste caso, um valor-p maior que 0,5 (para um intervalo de confiança de 95 %) indica que não há diferença estatística entre os valores obtidos.

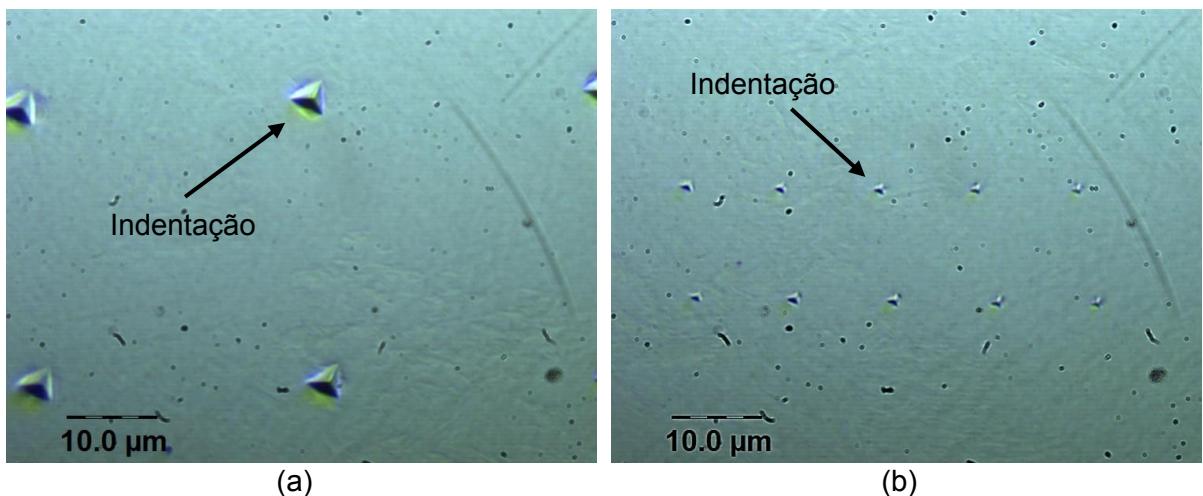


Figura D.2 – Indentações realizadas na amostra de AISI 4140 para (a) força máxima de 30 mN e (b) força máxima de 3 mN nos ensaios preliminares.

Adotando a condição 1 ($F_{\max} = 30 \text{ mN}$ sem ciclos) como referência, a Fig. D.3a mostra que, para um intervalo de confiança de 95 %, o fator força máxima provocou alterações estatisticamente significativas nos valores de nanodureza. O uso da força máxima de 3 mN reduziu em 19,7 % os valores de HIT. Por sua vez, não foram observados efeitos estatisticamente significativos devido ao fator ciclos de carregamento.

A Figura D.3b mostra que, para um nível de confiança de 95 %, os fatores força máxima e ciclos de carregamento provocaram efeitos estatisticamente significativos nos valores de EIT. A utilização de $F_{\max} = 3 \text{ mN}$ levou a um aumento de 59,8 % e 29,7 % para as

indentações sem e com ciclos, respectivamente. Por sua vez, o fator ciclos de carregamento provocou um aumento de 7,1 % nos valores de EIT para $F_{max} = 30$ mN, enquanto que para $F_{max} = 3$ mN não foram observados efeitos significativos do fator ciclos de carregamento, uma vez que os valores de EIT apresentaram baixa repetibilidade.

A Figura D.3c mostra que a utilização de ciclos de carregamento provocou efeitos estatisticamente significativos (91,7 % de confiabilidade) nos valores de hm somente para $F_{max} = 3$ mN, exibindo uma redução da ordem de 5,7 %.

Das Figuras D.3a a D.3c foi possível concluir que os valores de HIT e EIT apresentaram dispersão elevada, especialmente para as indentações realizadas com força máxima de 3 mN sem ciclos. Nesta condição, o desvio-padrão amostral associado a estes dois parâmetros foi de 12,4 % e 21,0 %, respectivamente, para uma confiabilidade de 68,27 %. Para hm foi observada uma menor variabilidade, com desvio padrão associado de 5,6 %. Para os ensaios com 3 mN e com ciclos, o desvio-padrão amostral foi de 10,6 %, 14,6 %, 4,9 % para HIT, EIT e hm, respectivamente.

A baixa repetibilidade dos valores de HIT, EIT e hm indicados pelo NHT², quando a força máxima de ensaio foi de 3 mN, o que representa apenas 0,70 % do limite superior de sua faixa nominal de operação (500 mN), pode ser justificada em parte pelo fato de que a profundidades de indentação (hm) foi da ordem de 0,18 μ m e o valor médio da rugosidade da superfície ensaiada era (Ra) = 0,04 μ m. Ou seja, o Ra representa 22,2 % do hm. O fabricante do NHT² recomenda que o valor de Ra seja inferior a 5 % do valor de hm (ANTON PAAR, 2017). Desta forma, a variabilidade das leituras pode ser reduzida.

O valor de rugosidade médio Ra da amostra do aço AISI 4140 foi de 0,04 μ m e o desvio-padrão associado de 0,01 μ m para uma confiabilidade de 68,27 %. Analisando o valor médio de Ra , se conclui que os procedimentos de lixamento e polimento da amostra não foram capazes de produzir o acabamento superficial desejado (Ra menor que 0,009 μ m) para a medição da nanodureza com profundidades de penetração da ordem de 170 nm. Desta forma se atribuiu também à rugosidade da amostra a baixa repetibilidade observada nos resultados. Observou-se ainda que ao total foram descartadas 4 de 20 indentações e considerando a baixa repetibilidade dos resultados, concluiu-se que nos ensaios definitivos um maior número de indentações é necessário.

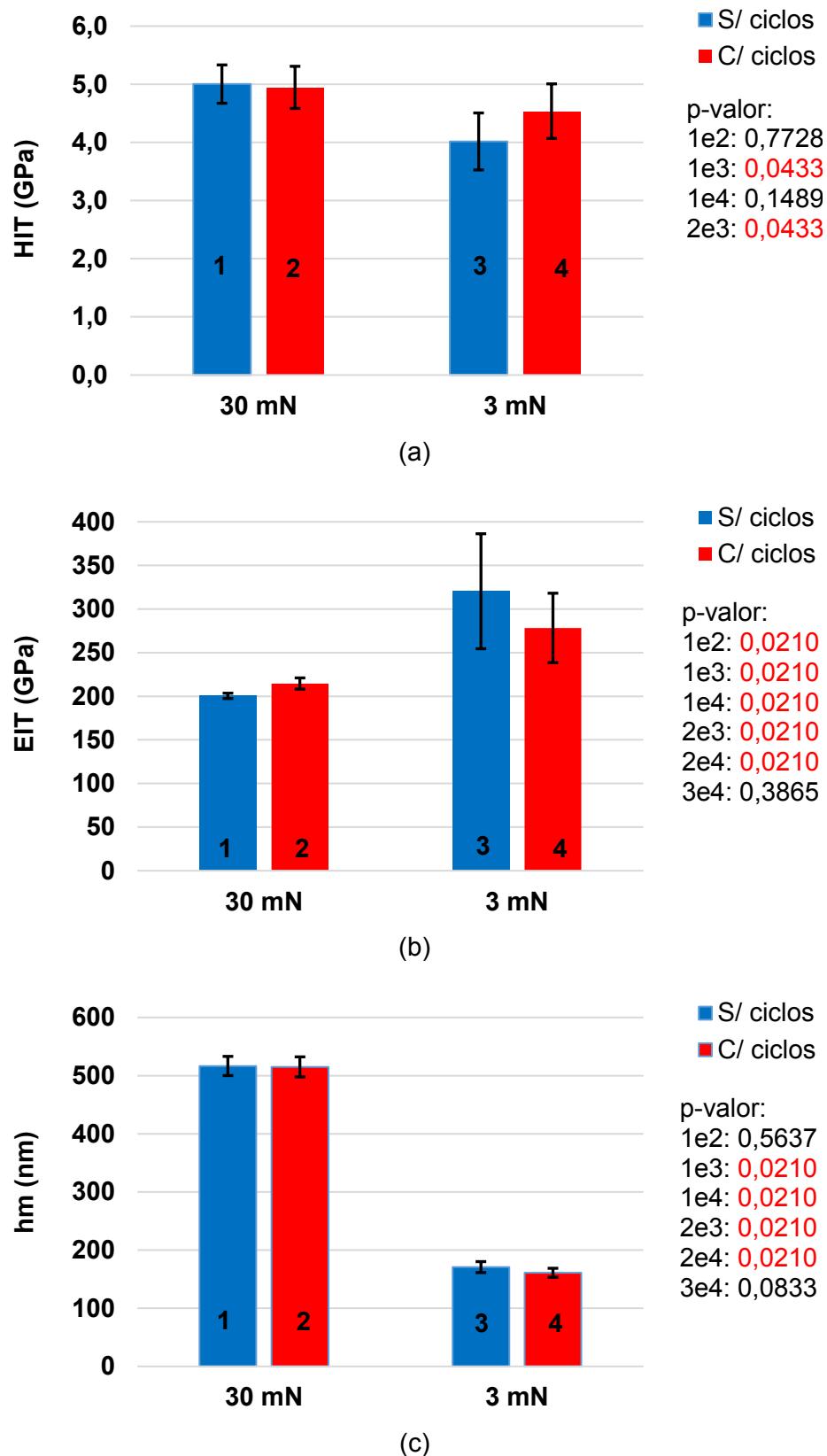


Figura D.3 – Valores médios e intervalo de confiança (95 %) de HIT, EIT e hm, obtidos nos ensaios preliminares na amostra de AISI 4140 usando força máxima de indentaçāo de 3 e de 30 mN.

A Figura D.4 mostra as impressões realizadas pelo indentador Berkovich na amostra da superliga de Níquel UNS N07718. Observa-se na Fig. D.4 que, com a lente objetiva de maior ampliação (100X), não foi possível distinguir com clareza a geometria das indentações executadas com força máxima de 3,0 mN. No entanto, pode-se inferir que as indentações estão corretamente espaçadas e que não há irregularidades visíveis na região testada.

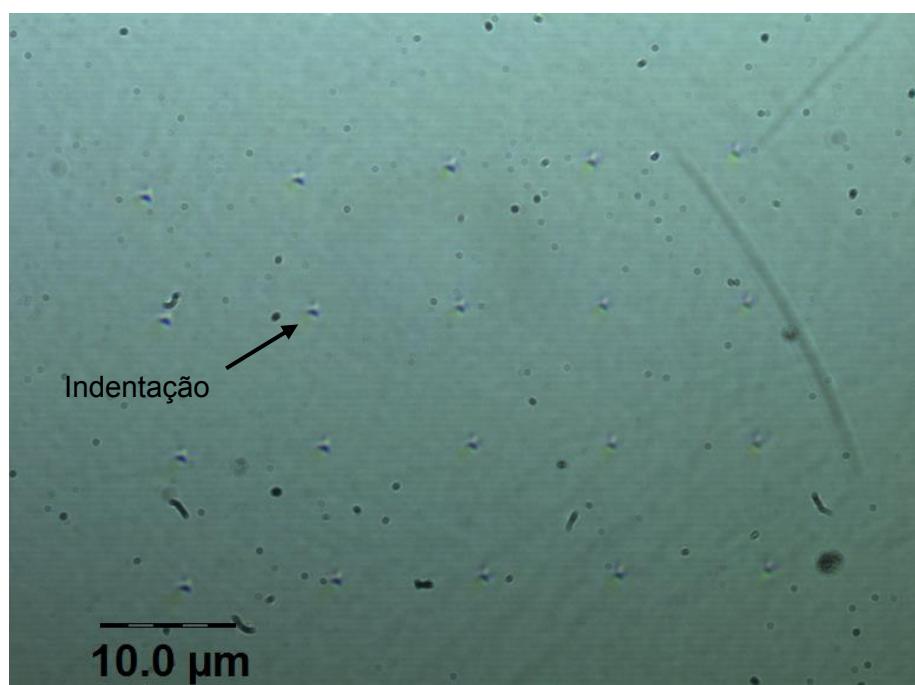


Figura D.4 – Impressões deixadas pelo indentador Berkovich na amostra da superliga de Níquel UNS N07718 nos ensaios preliminares.

A Tabela D.1 mostra o valor médio de HIT, EIT e h_m calculados a partir das 25 indentações realizadas com força máxima de 3 mN, taxa de carregamento de 480 mN/minuto e *drift correction* na amostra de UNS N07718. Nesta tabela são apresentados ainda os valores de desvio-padrão associados a cada parâmetro. Observa-se que a repetibilidade dos resultados para uma confiabilidade de 68,27 % foi melhor que aquela observada na amostra de AISI 4140.

Tabela D.1 – Resultados da medição de HIT, de EIT e de hm obtidos na amostra de UNS N07718 nos ensaios preliminares para a força máxima de 3 mN e taxa de carregamento de 480 mN/min.

	HIT (MPa)	EIT(GPa)	hm (nm)
Média	7308,498	228,088	133,711
Desvio-padrão	416,137 (5,8 %)	16,520 (7,1 %)	2,806 (2,1 %)

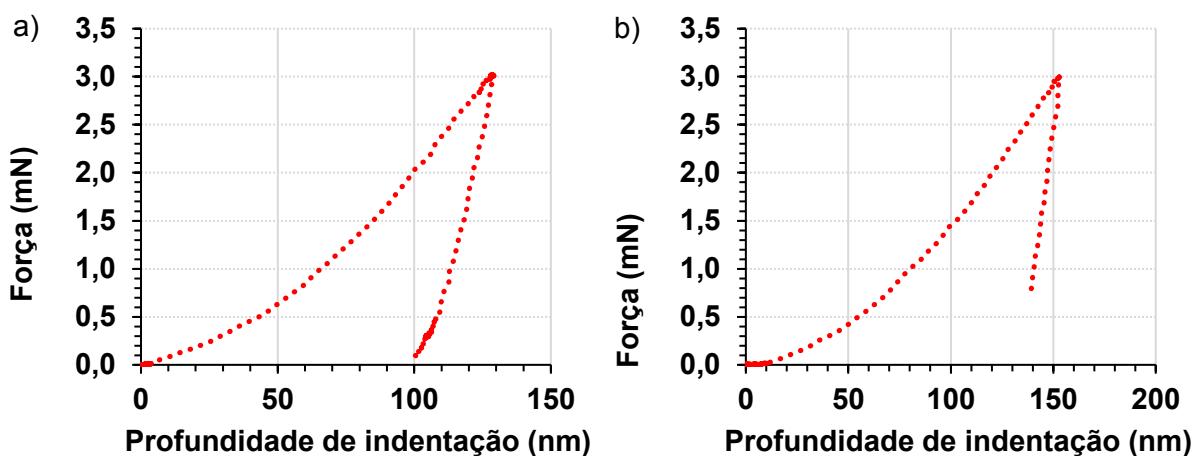


Figura D.5 – a) Gráfico da força em função da profundidade de indentação, obtido nos ensaios preliminares para a amostra da superliga de Níquel UNS N07718 e b) Exemplo curva LD obtida por meio de uma indentação de alta taxa de carregamento sem a utilização do *drift correction*.

A Figura D.5a apresenta uma curva LD obtida por meio de uma indentação de alta taxa de carregamento (480 mN/min) na amostra da superliga de Níquel UNS N07718. Observou-se que neste caso a aplicação do *drift correction* permite a correta medição da força para a profundidade final do ensaio.

Por sua vez, a Figura D.5b apresenta um exemplo de uma curva LD obtida por meio de uma indentação com taxa de carregamento de 480 mN/min sem a utilização do *drift correction*, observa-se nesta figura que o ponto $F = 0$ no descarregamento é obtido de forma incorreta.

A partir da Fig. D.5, concluiu-se que:

- a utilização do *drift correction* permitiu que a curva de descarregamento atingisse o ponto $F = 0$ mesmo em altas taxa de descarregamento (480 mN/minuto);

- a taxa de amostragem de 400 Hz permitiu adquirir amostras de força e de profundidade com tamanho adequado para obtenção dos valores dos parâmetros avaliados;
- a menor duração do tempo de contato do indentador com a amostra e, consequentemente, o menor tempo de aquisição de dados reduziu para zero o número de indentações descartadas devido a interferências externas como vibrações mecânicas e ruídos elétricos.

Segundo o fabricante do NHT², em elevadas taxas de carregamento (480 mN/min), o controle do instrumento é menos eficiente do que em um ensaio com taxas menores. No entanto, pode-se presumir que, para a etapa de descarregamento, o procedimento de *drift correction* foi capaz de reduzir os efeitos provocados pelas altas taxas de carregamento. A baixa repetibilidade dos resultados obtidos para a amostra de UNS N07718 foi também atribuída à rugosidade $R_a = 0,02 \pm 0,01 \mu\text{m}$ (confiabilidade de 68,27 %), uma vez que neste caso o fabricante (ANTON PAAR, 2017) recomendada um valor de $R_a \leq 0,0067 \mu\text{m}$.

Considerando que os ensaios preliminares tiveram como objetivo avaliar a possibilidade da realização de indentações com ciclos de carregamento de longa duração e indentações com altas taxas de carregamento, conclui-se que: indentações de altas taxas de carregamento (480 mN/min) podem ser executadas desde que o *drift correction* seja aplicado. Por sua vez, recomenda-se que as indentações de longa duração (140 segundos), com ciclos de carregamento, sejam realizadas fora do período laboral. Esta prática visa reduzir o nível de ruído das curvas LD e, consequentemente, o descarte de indentações.

A partir dos ensaios preliminares, pôde-se concluir que:

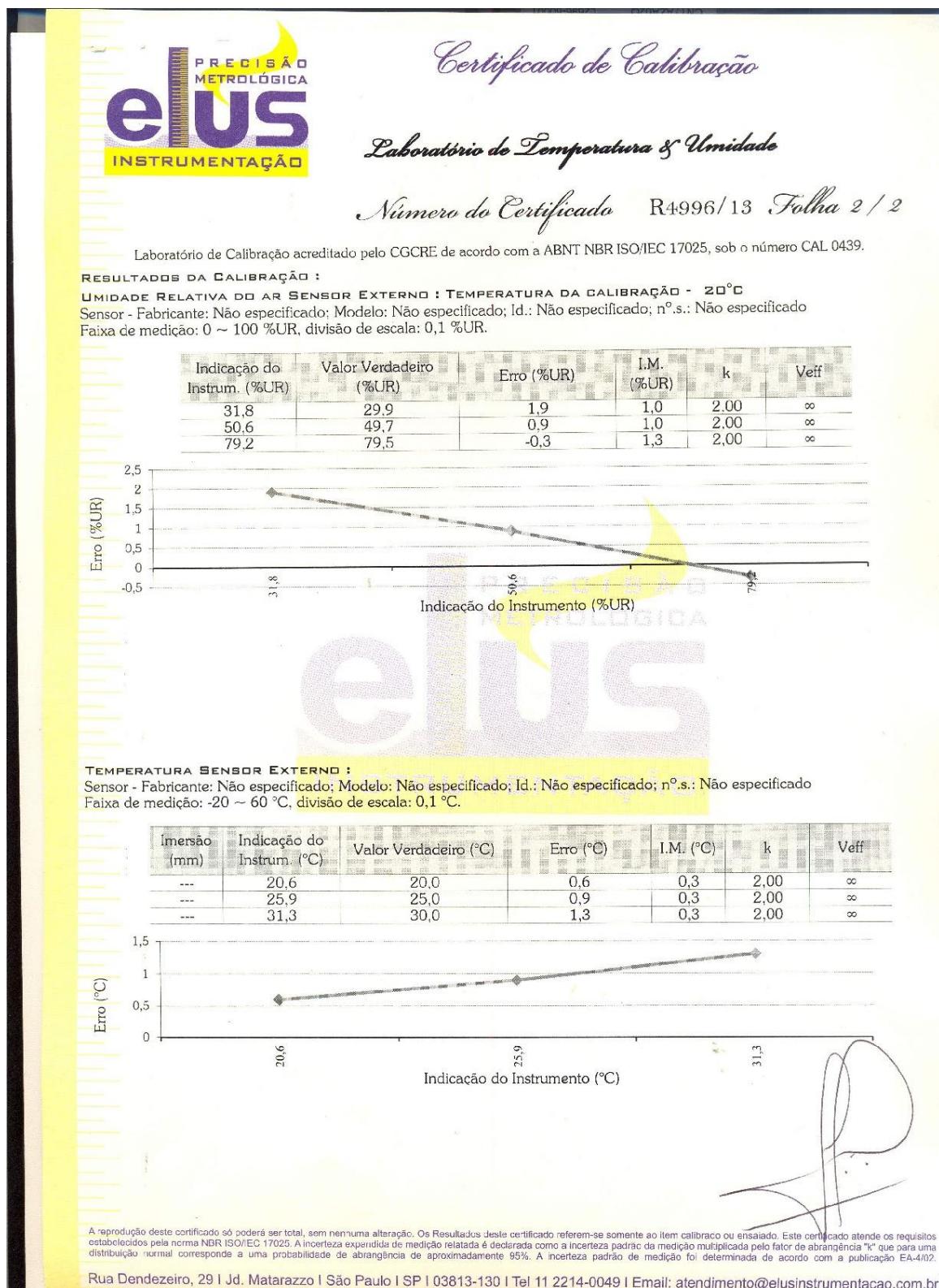
- Utilizando a lente objetiva de maior ampliação (100X + zoom digital fixo de 50X) disponível no NHT², é possível observar a geometria das indentações executadas com força máxima de 30 mN. Entretanto não é possível distinguir com clareza a geometria das indentações executadas com força máxima de 3 mN ou 2,5 mN.
- A utilização do *drift correction* permitiu que a curva de descarregamento atingisse o ponto $F = 0$ mesmo em altas taxas de descarregamento (480 mN/minuto).
- Para indentações com alta taxa de carregamento (480 mN/minuto), a taxa de amostragem de 400 Hz permitiu adquirir uma quantidade de pontos (aproximadamente 250 pontos durante o carregamento) suficiente para obtenção dos parâmetros avaliados (HIT, EIT, Welast e Wplast).
- A menor duração do tempo (2s) de contato do indentador com a amostra e, consequentemente, o menor tempo de aquisição de dados reduziu para zero o número de indentações descartadas devido a interferências externas como vibrações mecânicas e

ruídos elétricos. Entretanto, como a manifestação dos efeitos do hidrogênio está fortemente associada à taxa de deformação não se pode dizer que indentações de curta duração sejam as mais recomendadas para evidenciar todas as teorias relacionadas à susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

ANEXO A – Certificado de calibração do termo higrômetro digital do fabricante
Instrutherm

		<i>Certificado de Calibração</i> <i>Laboratório de Temperatura & Umidade</i>	
		<i>Número do Certificado R4996/13 Folha 1/2</i>	
CONTRATANTE :	Universidade Federal de Uberlândia - UFU		
ENDEREÇO :	Av. João N. de Ávila, 2121, Bl. 1M - Campus Sta. Mônica - Uberlândia - MG		
INTERESSADO :	O mesmo		
ENDEREÇO :	O mesmo		
INSTRUMENTO :	<u>Termohigrômetro Digital</u>		
FABRICANTE :	Instrutherm		
MODELO :	HT-260		
IDENTIFICAÇÃO :	Não especificado		
NÚMERO DE SÉRIE :	06120362		
DATA DA CALIBRAÇÃO :	19/06/2013	LOCAL DA CALIBRAÇÃO:	Laboratório Elus
PRÓXIMA CALIBRAÇÃO :	Determinado pelo cliente	TEMPERATURA DO AR :	23°C ± 5°C
DATA DA EMISSÃO :	20/06/2013	UMIDADE RELATIVA AR :	45%UR a 70%UR
PADRÕES UTILIZADOS : Termohigrômetro Digital identificação EL-225 rastreado por Laboratório RBC - CAL 0439 em 28/02/2013 sob certificado R1678/13 válido até fevereiro/2014.			
PROCEDIMENTO DE CALIBRAÇÃO : - A calibração foi realizada pelo método comparativo contra padrões de referência, seguindo os procedimentos internos: PCT-003 rev. 01 / PCT-012 rev. 02.			
OBSERVAÇÕES : - Este certificado atende aos requisitos de acreditação pelo CGCRE, o qual avaliou a competência do laboratório e comprovou sua rastreabilidade a padrões nacionais de medida. - A calibração foi realizada em 3 medições por ponto. O Valor Verdadeiro foi herdado pela média de 3 medições obtidas pelo padrão em cada ponto. - Os valores de temperatura apresentados estão em conformidade com a Escala Internacional de Temperatura de 1990. - k = fator de abrangência (fator multiplicativo adimensional) / V_{eff} = graus de liberdade efetivo. / I.M. = Incerteza de Medição.			
TÉCNICO EXECUTANTE: GAIÓ CESAR SILVA			
RODRIGO BOMES CORDEIRO GERENTE TÉCNICO			
A reprodução deste certificado só poderá ser feita, sem nenhuma alteração. Os resultados deste certificado referem-se somente ao item calibrado ou ensaiado. Este certificado atende os requisitos estabelecidos pela norma NBR ISO/IEC 17025. A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão da medição multiplicada pelo fator de abrangência "k" que para uma distribuição normal corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão de medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.			
Rua Dendezeiro, 29 Jd. Matarazzo São Paulo SP 03813-130 Tel 11 2214-0049 Email: atendimento@elusinstrumentacao.com.br			

ANEXO A (continuação) – Certificado de calibração do termo higrômetro digital do fabricante Instrutherm.



ANEXO B – Certificado de calibração do padrão de sílica FS-A-0715-74


Anton Paar

Sample certificate

Instrumented indentation reference sample

Material	Fused Silica	Certification date	12.04.2016
S/N	FS-A-0715-74	Certification location	Anton Paar TriTec
Certified plane strain Modulus	$E^* = 75.3 \pm 0.3 \text{ GPa}$	Certified by	DPa

This sample is certified by instrumented indentation technique using comparison measurements with a national certified block. The measurements performed for that comparison are based on the ISO 14577 "Instrumented Indentation Test for Hardness and Material Parameters".

National certified block

Name of block :	Instrumented indentation reference block RSF-0001
Material :	Fused Silica
Certified by :	National Physical Laboratory
Method :	Pulse-Echo Ultrasonics
Certified parameter :	Plane strain Modulus, E^*

Certification parameters

Instrument type :	Anton Paar TriTec Nanoindentation Tester, NHT ²
Shape of indenter :	Berkovich
Type of test :	Standard indentation with 10 s pause at F_m
Type of loading :	Linear loading/unloading rate ($dF/dt = \text{constant}$)

Dimensions

Sample dimensions : Ø 25 mm ; thickness 5 mm

Note 1
Indentation Modulus can be calculated from the equation $E_{IT} = E^* \times (1 - v^2)$ knowing the Poisson's ratio of the material tested. With an estimated Fused Silica Poisson's ratio of 0.16 the indentation Modulus result is :
 $E_{IT} = 73.3 \pm 0.3 \text{ GPa}$

Note 2
It is not recommended to perform any instrumented indentation on Fused Silica over 100 mN using a Berkovich or Vickers indenter; the cracking induced in the material may affect the results.

Note 3
If this sample is used for indirect verification of the testing machine, the ISO 14577 recommends a repeatability lower than 5%.



Signature



Version: R0.0.1 (feb.15)

Great People | Great Instruments

ANEXO C – Certificado de calibração do calibrador de nível sonoro



ANEXO C (Continuação) – Certificado de calibração do calibrador de nível sonoro.



ANEXO D – Certificado de calibração do decibelímetro digital

INSTRUTEMP CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO
instrumentos de medição

No. 00186746/19

São Paulo, 03 de setembro de 2019

Nome: Luciano Magalhaes
Luciano Magalhaes
End.: AV JOSE ZACHARIAS JUNQUEIRA 190 APTO 1103
Cidade: UBERLANDIA
Bairro: SANTA MARIA
CNPJ: 082.193.796-00
Ficha do Equipamento:
No. Série: 0198524

Cód.Cliente: 82249
OS. No. 168864

DADOS DO INSTRUMENTO
Equipamento: Decibelímetro Digital
Modelo: ITDEC 4000.
N. de Patrimônio: N/C
TAG: N/C

Marca: INSTRUTEMP
Data da calibração: 03/09/2019

PROCEDIMENTO
A execução da calibração foi realizada tendo como documento de referência o DOQ-CGCRE-052 Rev.01 - Março/2018. A calibração foi realizada pelo método de comparação com o(s) padrão (ões) utilizado (s).

PADRÕES UTILIZADOS
Calibrador de Nível Sonoro, Identificação ME-DCS-03, certificado pela RBC Rede Brasileira de Calibração, sob o n.º A0029-2019 pelo Laboratório LABELO da PUCRS em Janeiro de 2019 com validade até 01/2021.
Rastreabilidade dos padrões pode ser encontrada para download em <http://www.instrutemp.com.br/instrutemp/paginainstitucional/padrao>

INFORMAÇÕES GERAIS
Condições Ambientes: Temperatura ($21 \pm 2^\circ\text{C}$)
Umidade Relativa: ($55 \pm 10\%$ UR)
• Os resultados a seguir referem-se a uma média de 3 medições subsequentes.
• A incerteza expandida de medição relatada no item RESULTADO DAS MEDIÇÕES é declarada como a incerteza padrão da medição, multiplicada por um fator de abrangência K, o qual para uma distribuição t com v_{eff} graus de liberdade efetivos corresponde a nível da confiança de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.
• Os resultados validos para o estado atual do instrumento em condições de ensaio referem-se exclusivamente ao instrumento submetido a calibração nas condições específicas, não sendo extensivo a quaisquer lotes. O certificado de calibração não deve ser parcialmente reproduzido sem prévia autorização.
• Calibrado em Ponderação Temporal (Fast).

Legenda:
IM = Instrumento Mensurado
veff = Graus de liberdade efetivos
adimensional)
Tempo Sugerido para recalibração: 12 meses

Desvio = IM – Padrão
K = Fator de Abrangência (fator multiplicativo)
Certificado assinado eletronicamente.

RESULTADO DAS MEDIÇÕES

Nível sonoro de ponderação em frequência A						Na escala de 30 à 130 dB	
Padrão (dB)	IM (dB)	Desvio (dB)	Incerteza \pm (dB)	v_{eff}	K	Frequência média (Hz)	
93,76	93,8	0	0,12	infinito	2,00	1000,00	
113,92	113,9	0	0,12	infinito	2,00		

Nível sonoro de ponderação em frequência C						Na escala de 30 à 130 dB	
Padrão (dB)	IM (dB)	Desvio (dB)	Incerteza \pm (dB)	v_{eff}	K	Frequência média (Hz)	
93,76	93,7	0,1	0,12	infinito	2,00	1000,00	
113,92	113,8	-0,1	0,12	infinito	2,00		

Jorge Barreto. *Rodolfo Souza*

Jorge Matheus
Técnico em Eletrônica

Rodolfo Souza
CRT - SP 2513946873
Técnico em Eletrônica

INSTRUTEMP - INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO LTDA
R. Fernandes Vieira, 156 - Belenzinho - 03059-023 - São Paulo, SP - Brasil
Tel: (55 11) 3488-0200 | Fax: (55 11) 3488-0208
vendas@instrutemp.com.br | www.instrutemp.com.br